

E-mail: [irkrav66@gmail.com](mailto:irkrav66@gmail.com)

# ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Семинар-5. Механизмы  
образования ковалентной  
связи

лектор:  
проф. Рохин Александр  
Валерьевич

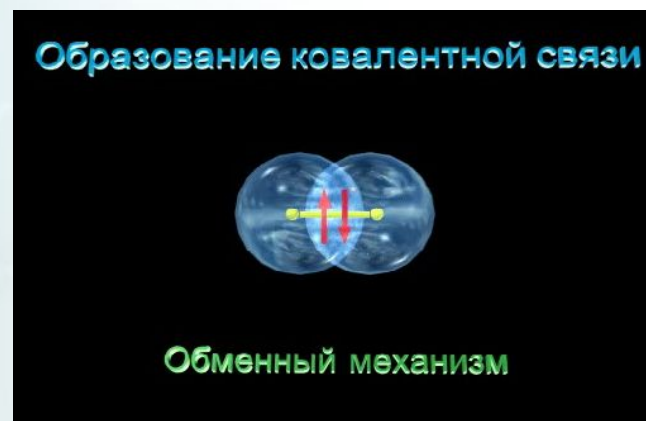
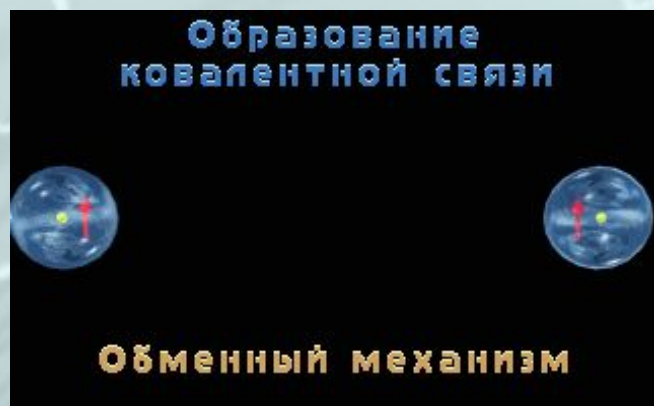
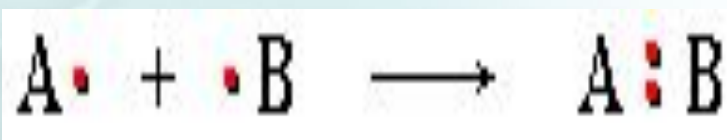
# Механизмы образования связи

---

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

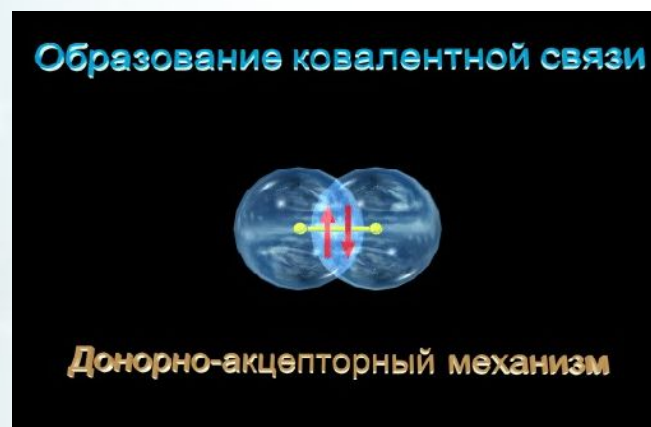
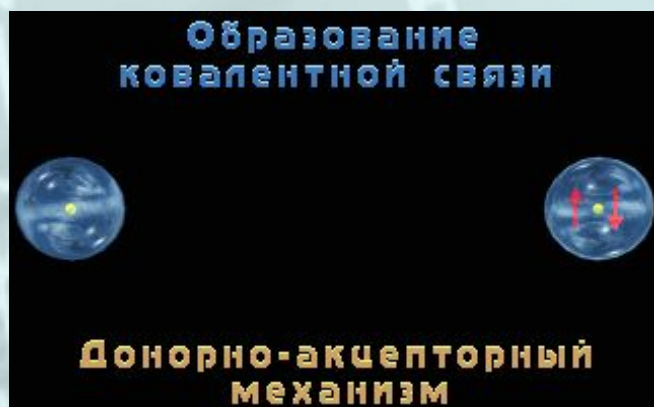
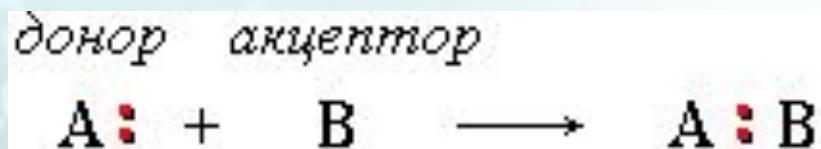
# ОБМЕННЫЙ МЕХАНИЗМ

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



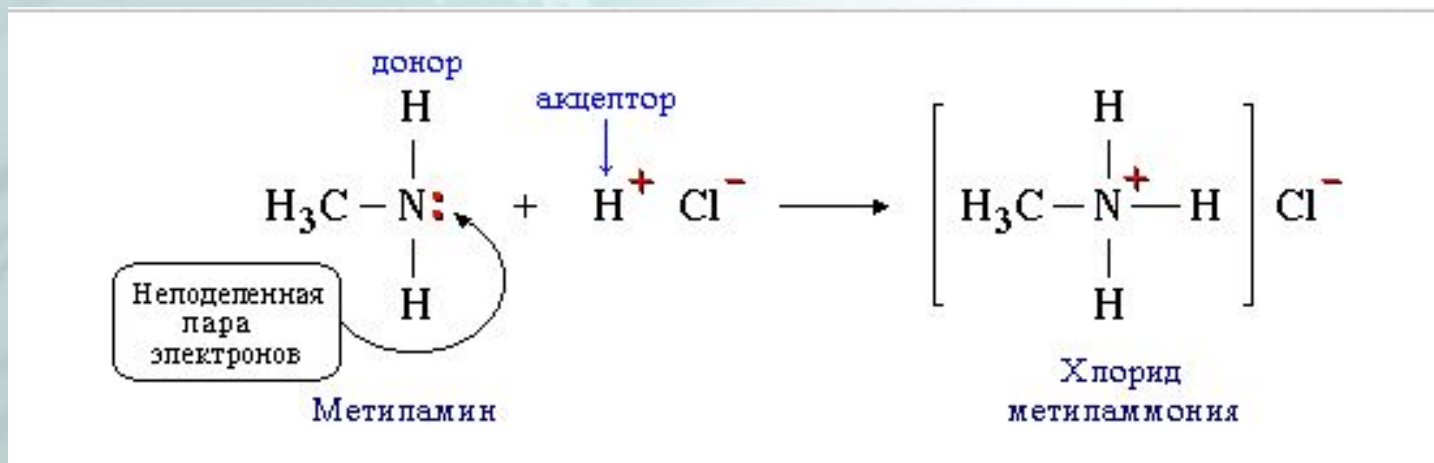
# ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЙ

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



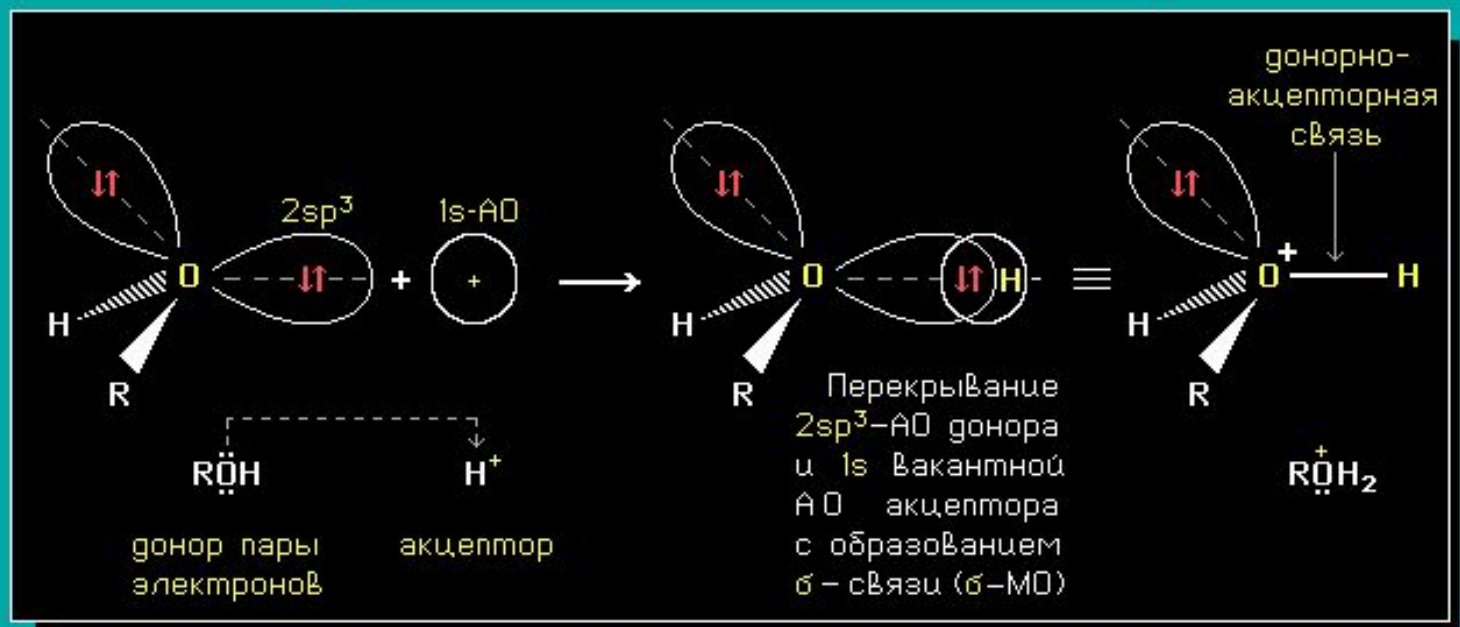
# Донорно-акцепторные связи

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



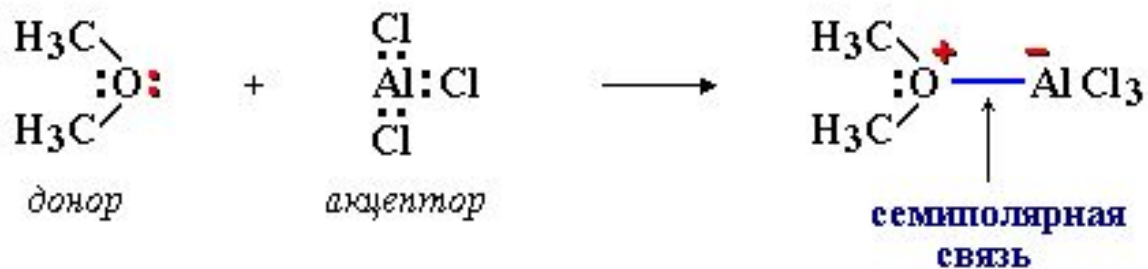
- Донорно-акцепторная связь отличается только способом образования; по свойствам она одинакова с остальными ковалентными связями**

**Образование донорно-акцепторной связи на примере протонирования спирта**



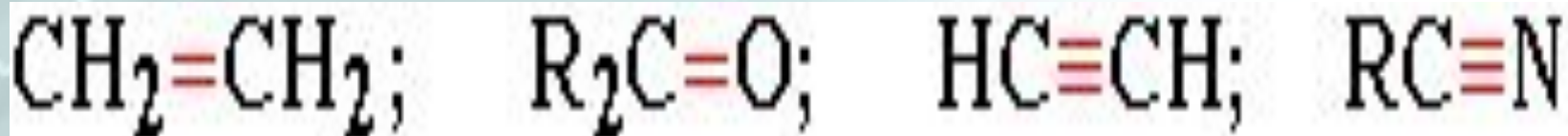
# Семиполярная связь

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



# Кратные связи

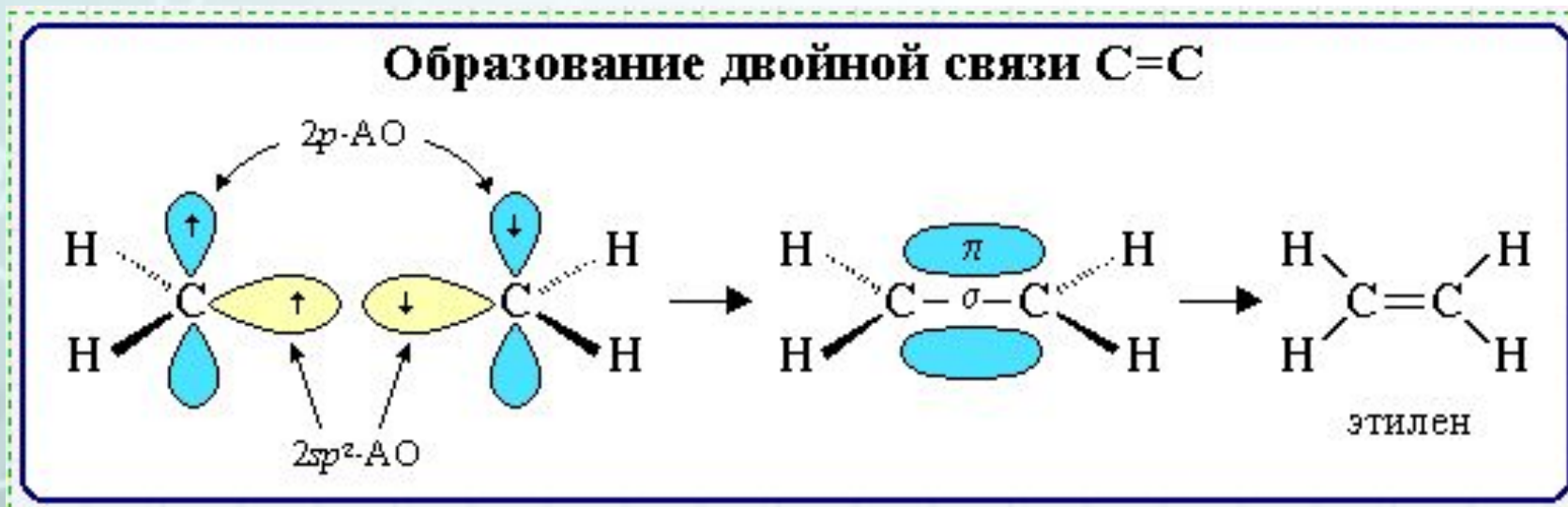
- образуются при обобществлении двумя атомами более чем одной пары электронов:
- $H_2C : : CH_2;$      $R_2C : : O;$
- $HC : : : CH;$      $RC : : : N$





# Кратные связи

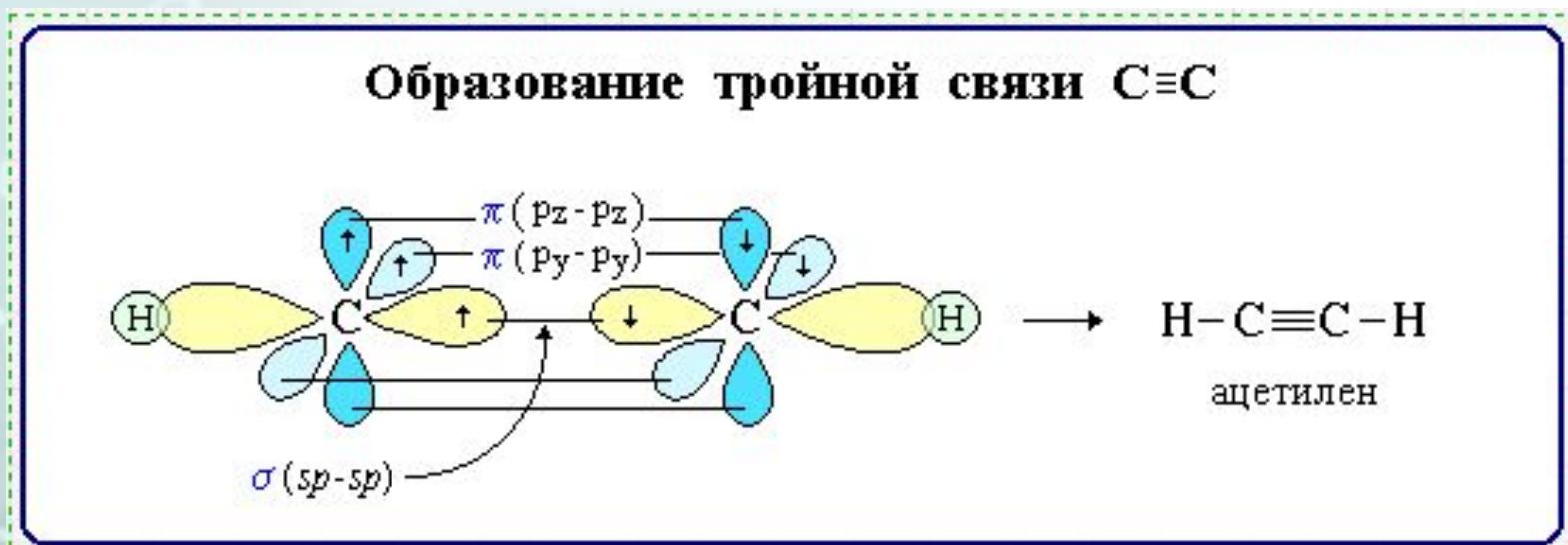
- являются сочетанием  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей



Двойная связь состоит из одной  $\sigma$ - и одной  $\pi$ -связей и осуществляется 4-мя общими электронами

# Кратные связи

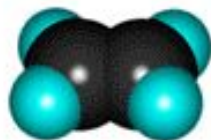
- являются сочетанием  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей



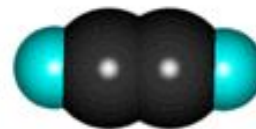
Тройная связь является комбинацией из одной  $\sigma$ - и двух  $\pi$ -связей и включает в себя шесть электронов

# 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)

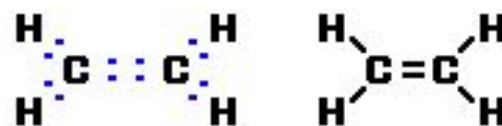
Точки между атомами означают связывающие пары электронов (химическую связь).  
К несвязывающим относятся электроны неподеленных пар и неспаренные электроны.



# Электронные формулы молекул



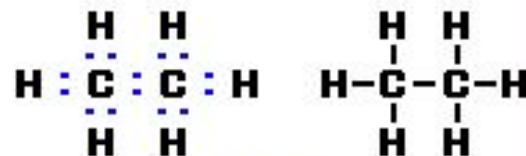
Метан



Этилен



Ацетилен



Этан



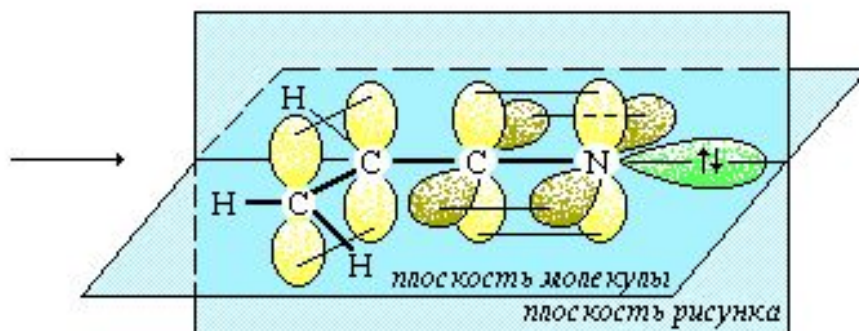
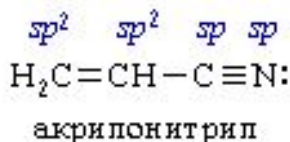
# Атомно-орбитальные модели

---

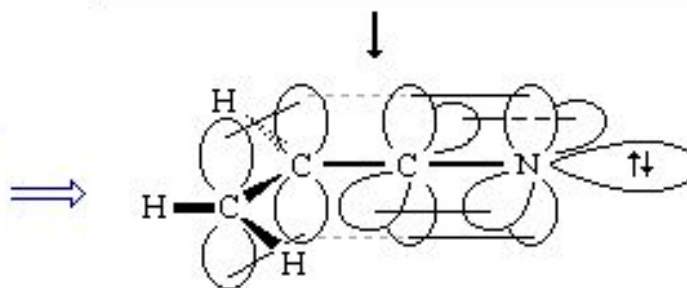
- взаимное расположение атомных орбиталей разного типа:
  - участвующих в образовании ковалентных связей;
  - с неспаренным электроном;
  - с неподеленной электронной парой;
  - вакантных (например, в карбокатионах).

- 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

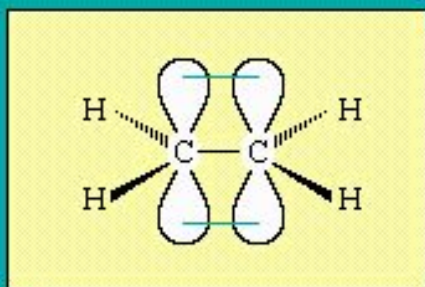


Атомно-орбитальная модель молекулы в изображении на плоскости

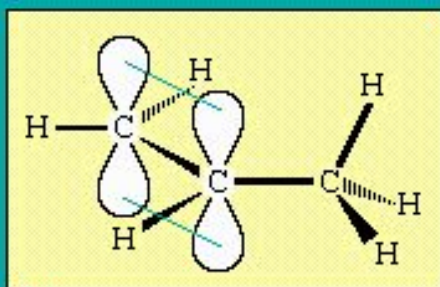


# Примеры АО-моделей

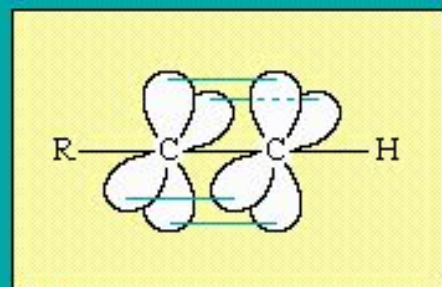
## АТОМНО-ОРБИТАЛЬНЫЕ МОДЕЛИ



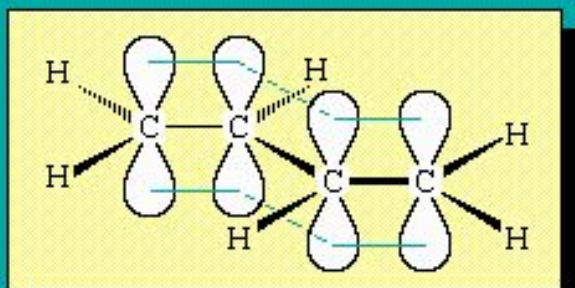
этилен



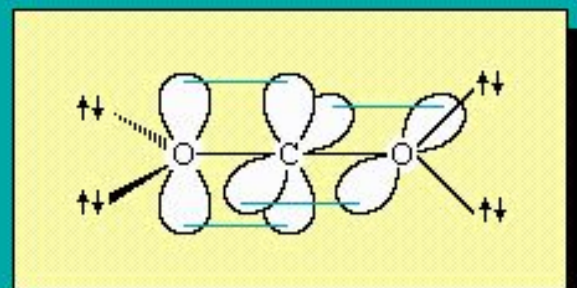
пропен (пропилен)



алкины



бутадиен-1,3



диоксид углерода

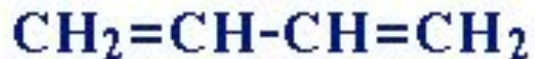


# Делокализованные $\pi$ -связи. Сопряжение

---

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

Сопряженная система



делокализованные  $\pi$ -связи

Несопряженная система



локализованные  $\pi$ -связи

# Делокализованные $\pi$ -связи

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

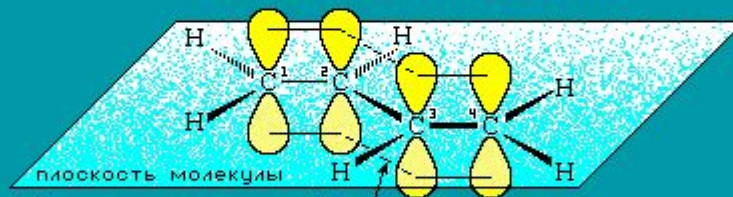
## Делокализация $\pi$ -связей в молекуле бутадиена-1,3

Гипотетическая структура молекулы с локализованными  $\pi$ -связями:



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

Делокализация  $\pi$ -связей:

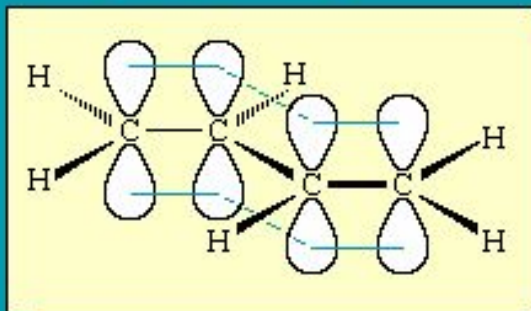


длина связи → 0,135 нм    0,148 нм    0,135 нм

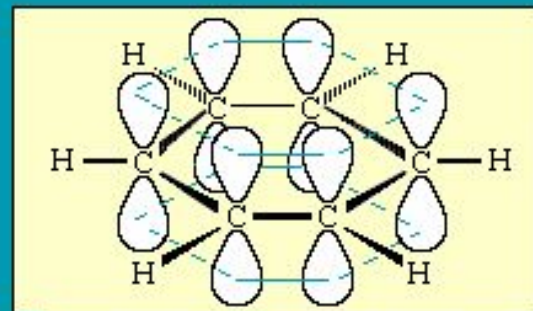
Реальная структура молекулы с делокализованными  $\pi$ -связями

# Делокализованные $\pi$ -связи

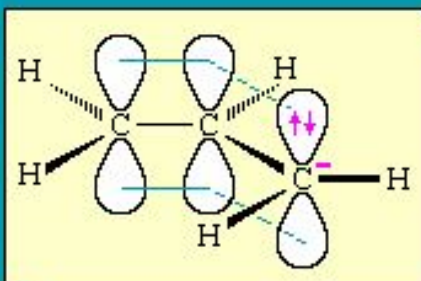
## Атомно-орбитальные модели молекул, ионов, радикалов с делокализованными связями



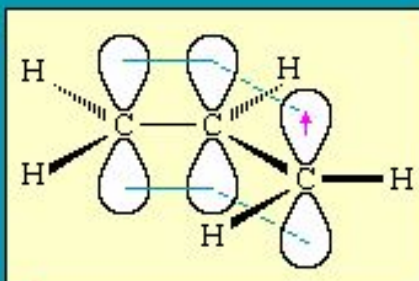
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$   
бутадиен-1,3



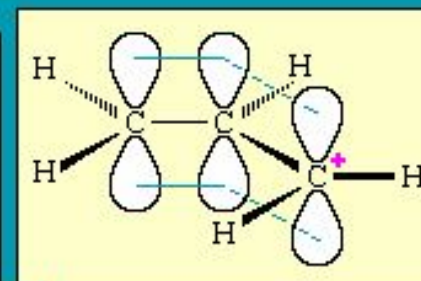
$\text{C}_6\text{H}_6$   
бензол



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

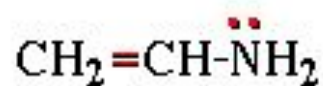


$\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$   
аллил-радикал

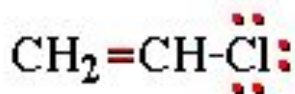


$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$   
аллил-катион

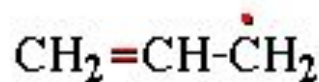
# Система сопряжения может быть открытой или замкнутой



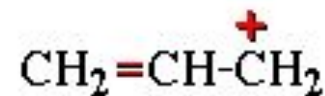
(I)



(II)



(III)



(IV)

СИСТЕМЫ С  
ОТКРЫТОЙ ЦЕПЬЮ  
СОПРЯЖЕНИЯ



СИСТЕМЫ С  
ЗАМКНУТОЙ ЦЕПЬЮ  
СОПРЯЖЕНИЯ



# Бензол

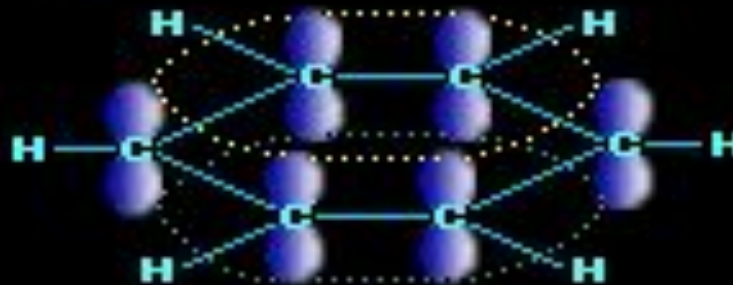
Делокализация (сопряжение)  
 $\pi$ -связей в молекуле бензола



Структура  
бензола  
с локальными  
 $\pi$ -связями



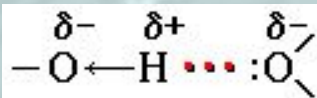
Структура  
с делокали-  
зованными  
 $\pi$ -связями



Делокализация  
 $\pi$ -электронов

# Водородные связи (H-связи)

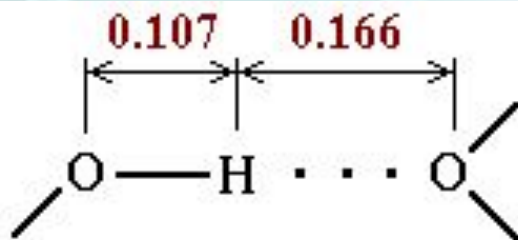
- Атом водорода, связанный с электроотрицательным элементом (азотом, кислородом, фтором и др.), испытывает недостаток электронов и способен взаимодействовать с неподелённой парой электронов другого электроотрицательного атома.
- В результате возникает водородная связь, которая графически обозначается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



# Водородные связи (Н-связи)

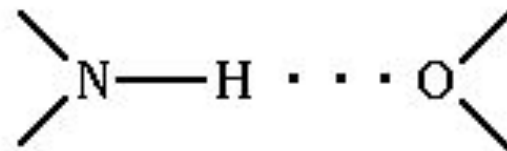
- Эта связь значительно слабее других химических связей (энергия ее образования 10-40 кДж/моль) и в основном определяется электростатическим и донорно-акцепторным взаимодействиями:

Длина связи, нм:



Энергия связи:

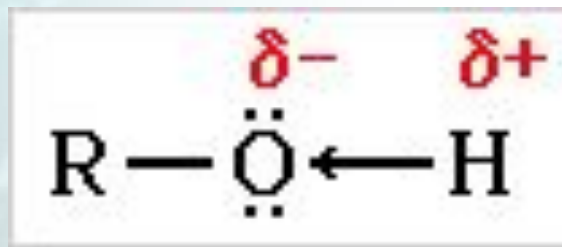
25 кДж/моль



10 кДж/моль

# Образование водородных связей

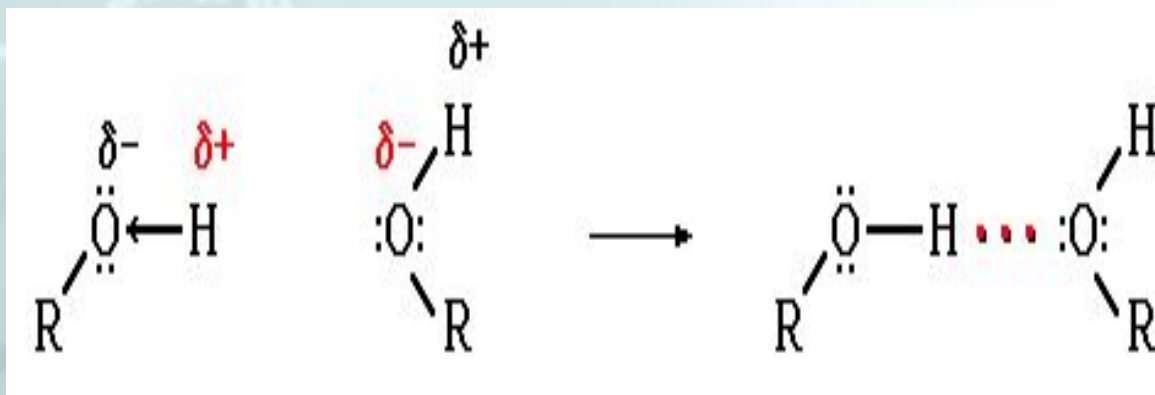
- В молекуле спирта R-O-H химическая связь между атомом водорода и более электроотрицательным атомом кислорода весьма полярна. Водород имеет частичный положительный заряд ( $\delta+$ ), а кислород - частичный отрицательный ( $\delta-$ ):





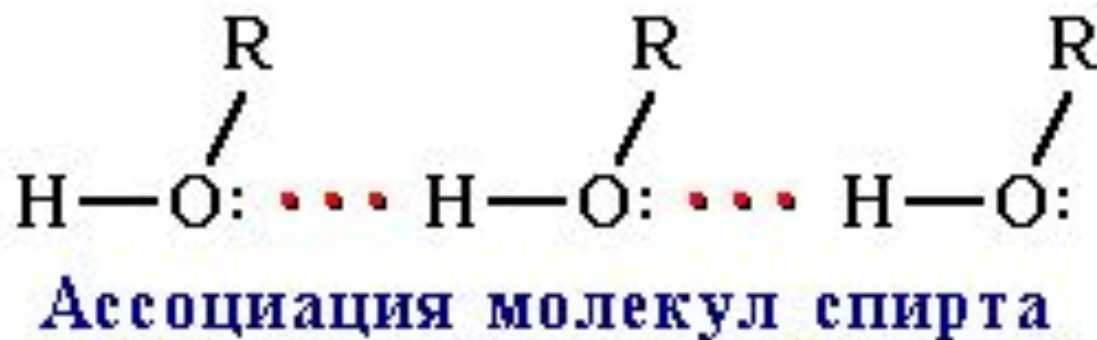
# Образование водородных связей

- Следовательно, возможно образование водородных связей между молекулами спирта:



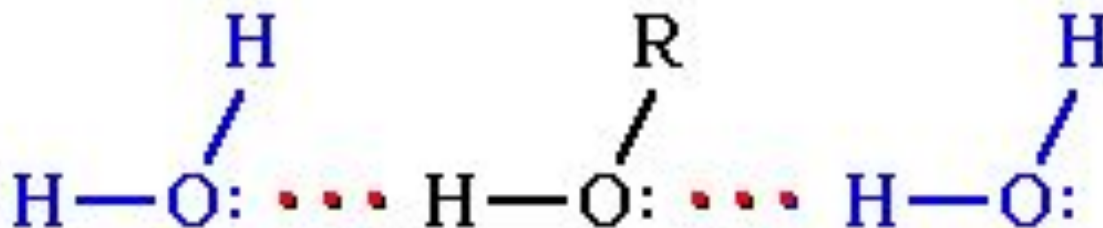
# Образование водородных связей

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



# 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 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), образуя Н-связи с молекулами воды, неограниченно в ней растворяются.

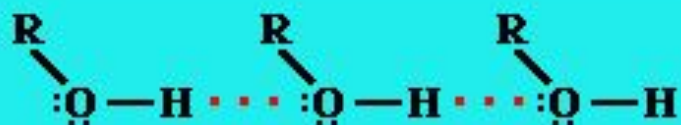
# Влияние водородных связей на свойства веществ

---

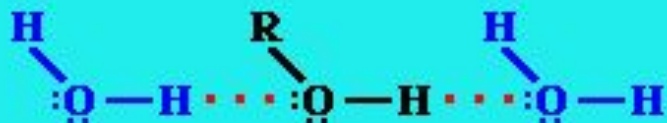
- **Внутримолекулярная водородная связь образуется при благоприятном пространственном расположении в молекуле соответствующих групп атомов и специфически влияет на свойства.**
- **Например, Н-связь внутри молекул салициловой кислоты повышает ее кислотность.**

# Влияние водородных связей на свойства веществ

## Межмолекулярные водородные связи

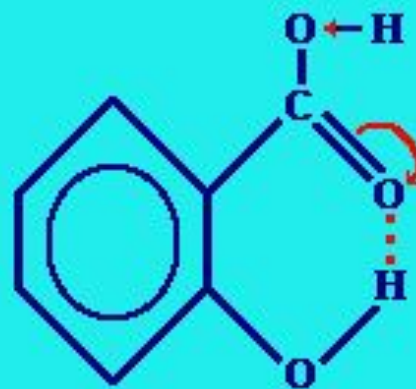


Ассоциация молекул спирта  
(повышение т.кип. и т.пл.)



Гидратация молекул спирта  
(улучшение растворимости)

## Внутримолекулярная водородная связь

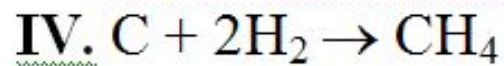
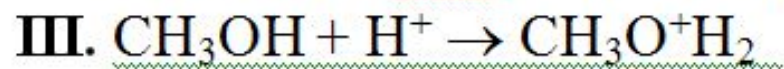
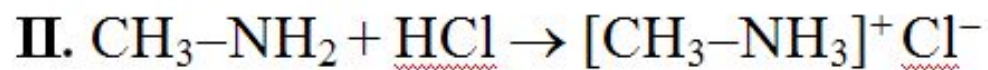
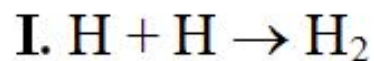


Салициловая кислота  
(легкость отрыва  $H^+$ )

# 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

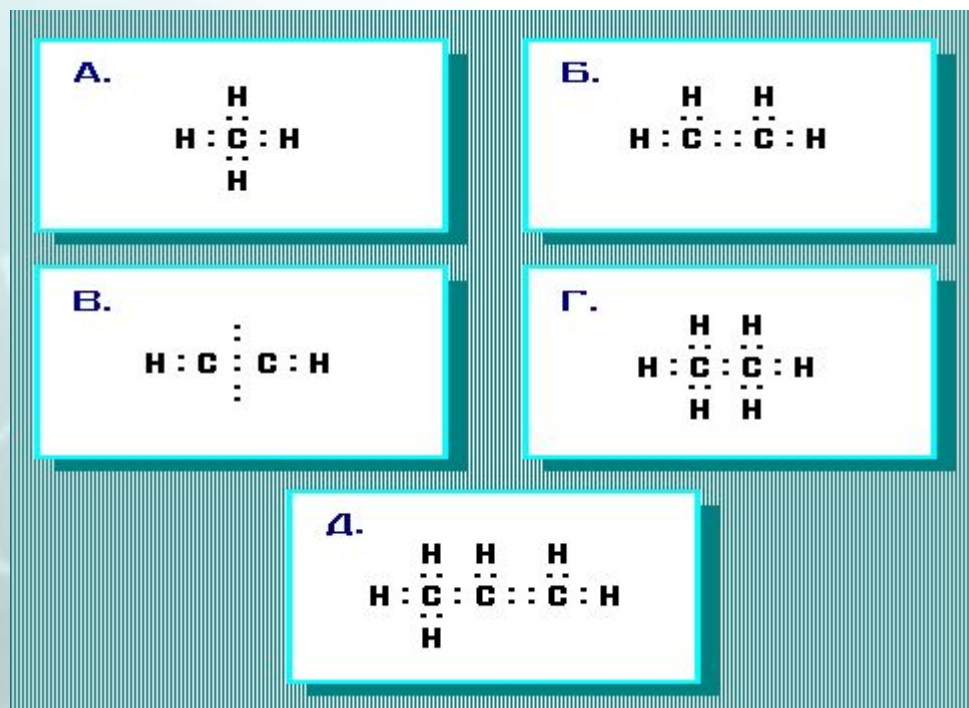
- Какие электронные формулы соответствуют соединениям с кратными связями?

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  $\pi$ -связи?



■ Ответ 1 : а, б

Ответ 2 : б, в

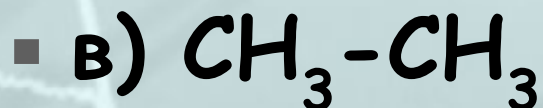
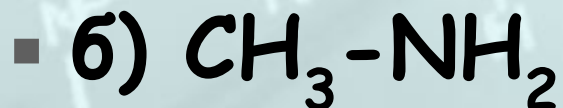
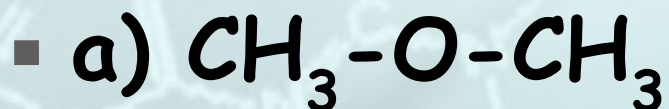
Ответ 3 : б

Ответ 4 : а

# 4. Контрольная работа

---

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



- Ответ 1 : а, г

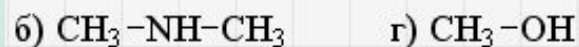
- Ответ 2 : б, г

- Ответ 3 : а, б, г

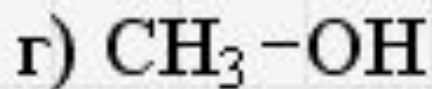
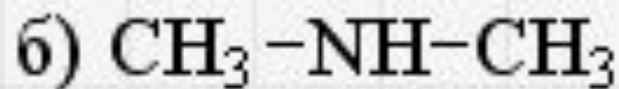
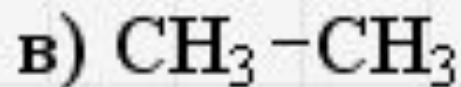
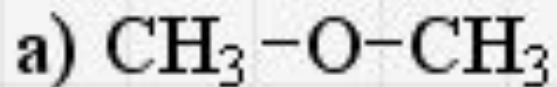
- Ответ 4 : б, в, г

# 5. Контрольная работа

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

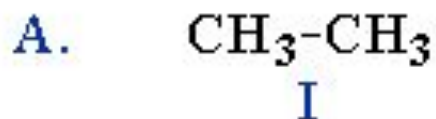


а, в      а, г      б, г      а, б, г      б, в, г

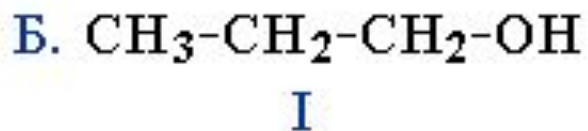
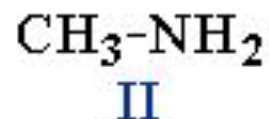


# 6. Контрольная работа

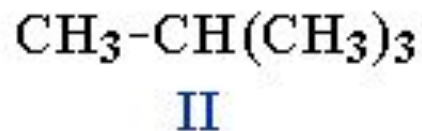
Выберите в каждой паре соединение с лучшей растворимостью в воде.



или



или



Ответ: А (I); Б (I)

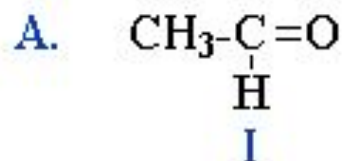
Ответ: А (I); Б (II)

Ответ: А (II); Б (II)

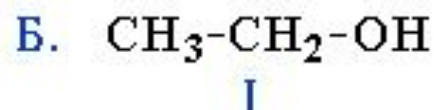
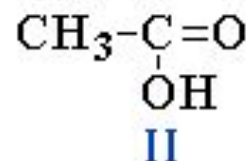
Ответ: А (II); Б (I)

# 7. Контрольная работа

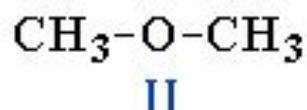
Выберите в каждой паре соединение с наиболее низкой температурой кипения.



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: 2sp<sup>3</sup>

Ответ: 2sp

Ответ: 2p<sub>x</sub>

Ответ: 2sp<sup>2</sup>

Ответ: 3sp



# 9. Контрольная работа

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

