

**ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ.
ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ.
КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ И РЕАГЕНТОВ**

СТРУКТУРА И ФУНКЦИИ БИОЛЕКУЛ. ЛЕКЦИЯ 1.

План

1. Типы химических связей
2. Сопряжение. Сопряженные системы. Ароматичность
3. Взаимное влияние атомов в молекуле. Эффекты заместителей
4. Классификация реакций и реагентов

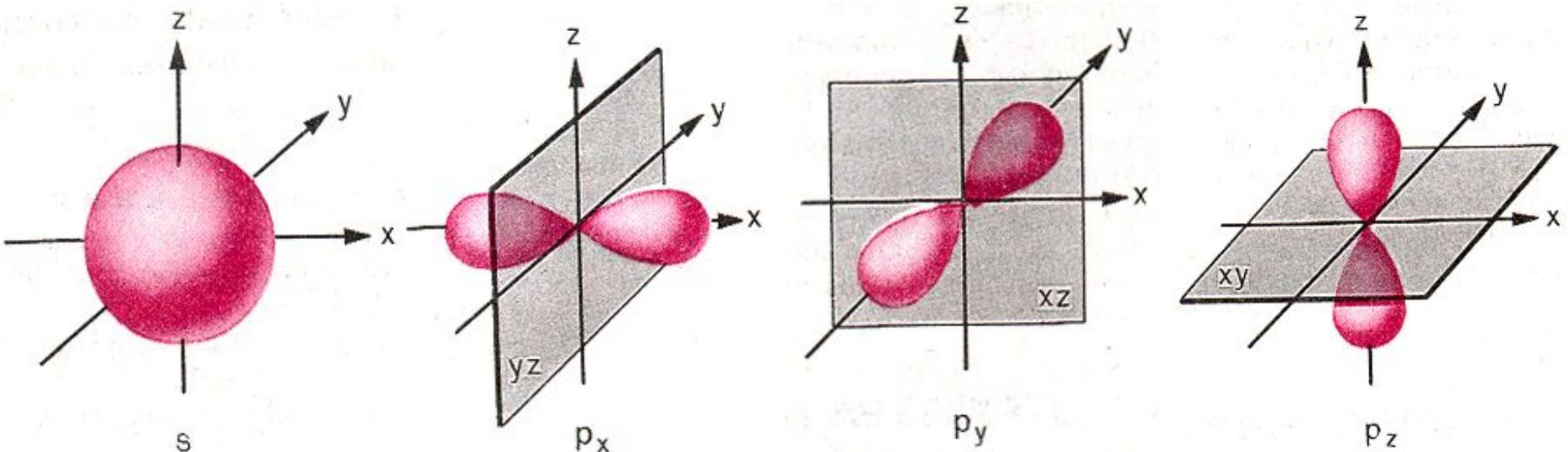
1. Типы химических связей

Химические свойства органических соединений обусловлены типом химических связей, природой связываемых атомов и их взаимным влиянием в молекуле. Эти факторы в свою очередь определяются электронным строением атомов и взаимодействием их атомных орбиталей.

1. Типы химических связей.

Гибридизация атомных орбиталей

Атомная орбиталь (АО) — это часть атомного пространства, в котором вероятность нахождения электрона максимальна



1. Типы химических связей.

Гибридизация атомных орбиталей

Заполнение АО

Принцип устойчивости: АО заполняются электронами в порядке повышения их энергетических уровней:

$$1s < 2s < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s$$

Правило Паули: на орбитали могут располагаться не более двух электронов с противоположными спинами

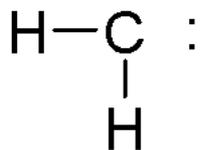
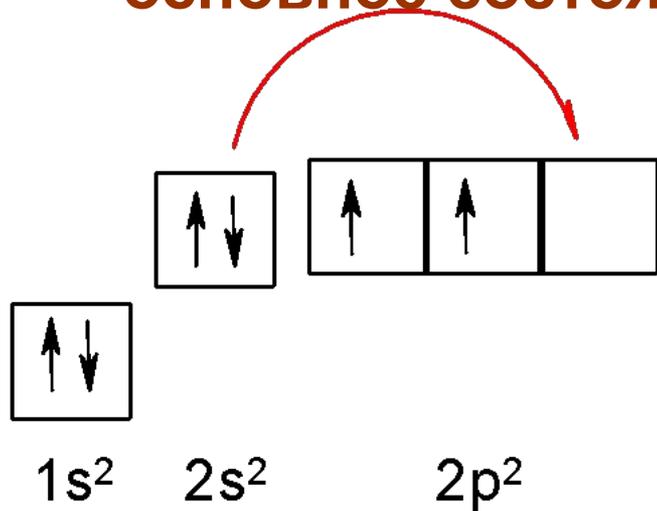
Правило Хунда (Гунда): Орбитали данного подуровня заполняются сначала по одному электрону

1. Типы химических связей.

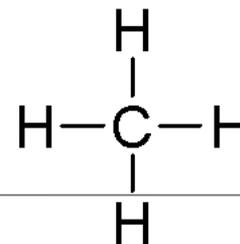
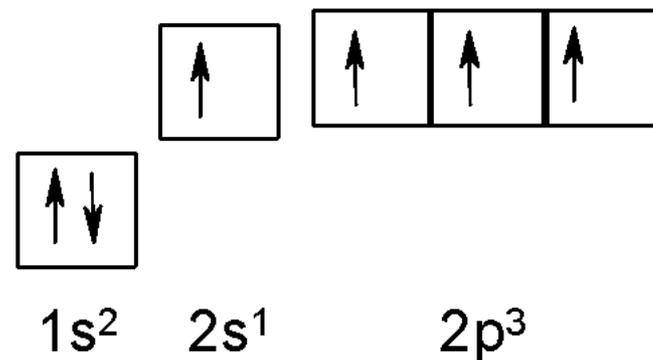
Гибридизация атомных орбиталей

Электронное строение атома углерода С

ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ

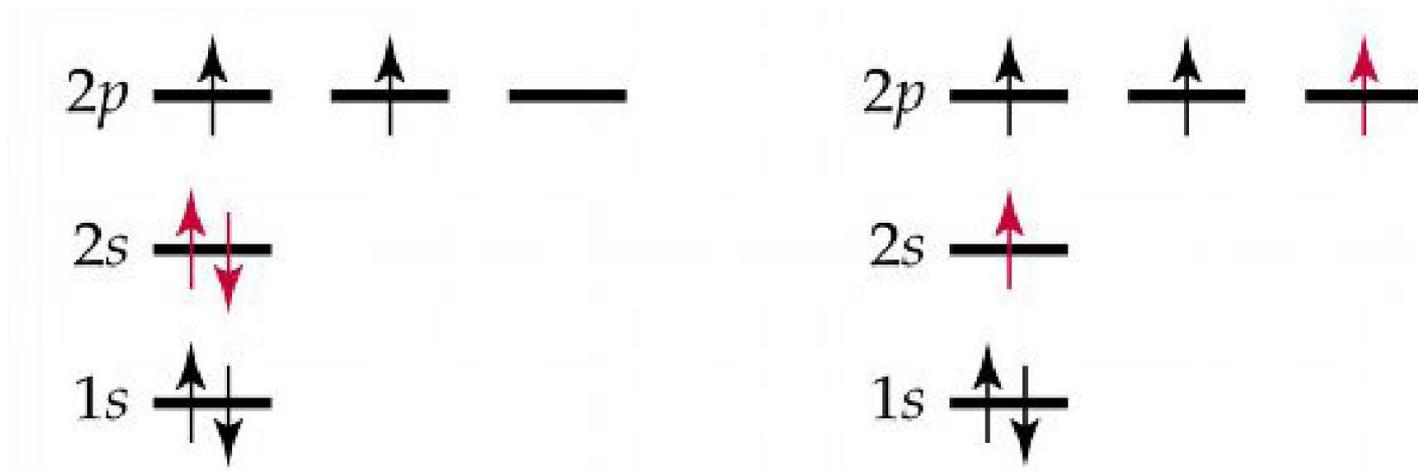


ВОЗБУЖДЕННОЕ СОСТОЯНИЕ



1. Типы химических связей.

Гибридизация атомных орбиталей

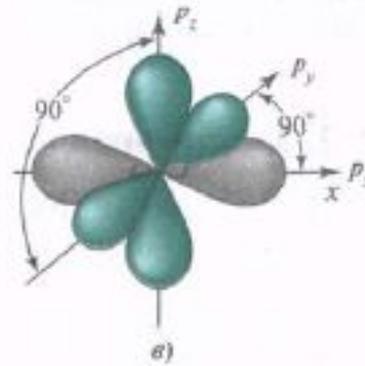
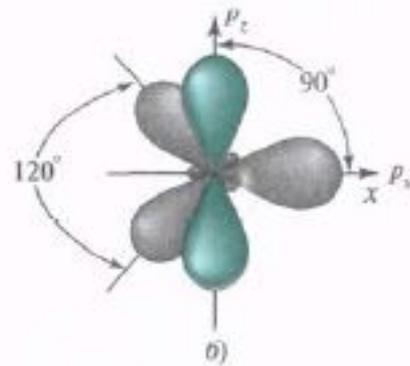
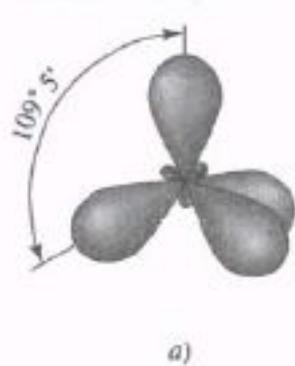
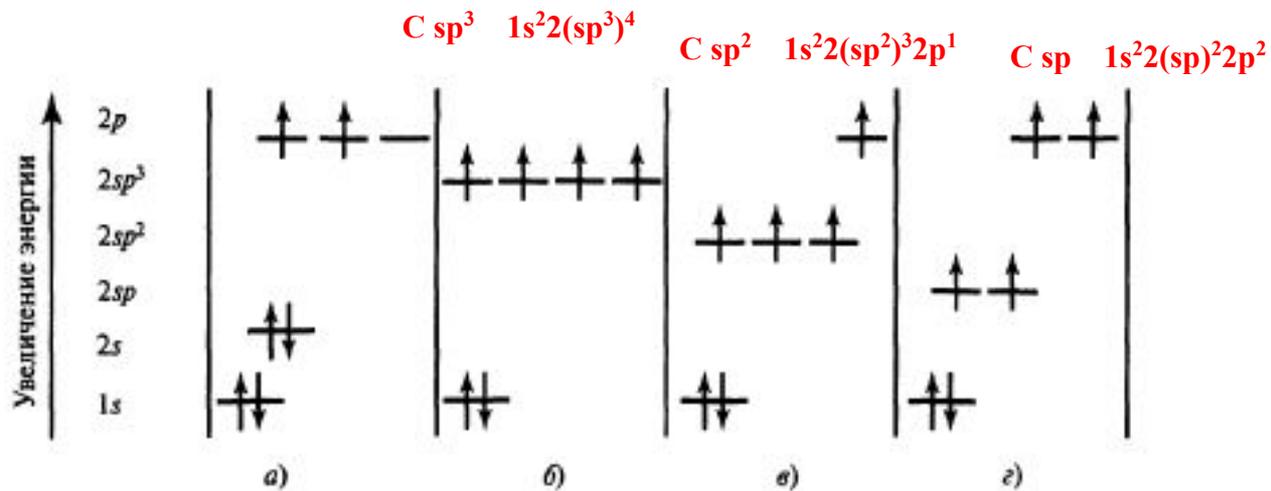


Гибридизация – перестройка близких по энергии орбиталей, в ходе которой образуются орбитали с одинаковой формой и энергией.

Гибридные орбитали обеспечивают более полное перекрывание при образовании связей.

1. Типы химических связей.

Гибридизация атомных орбиталей

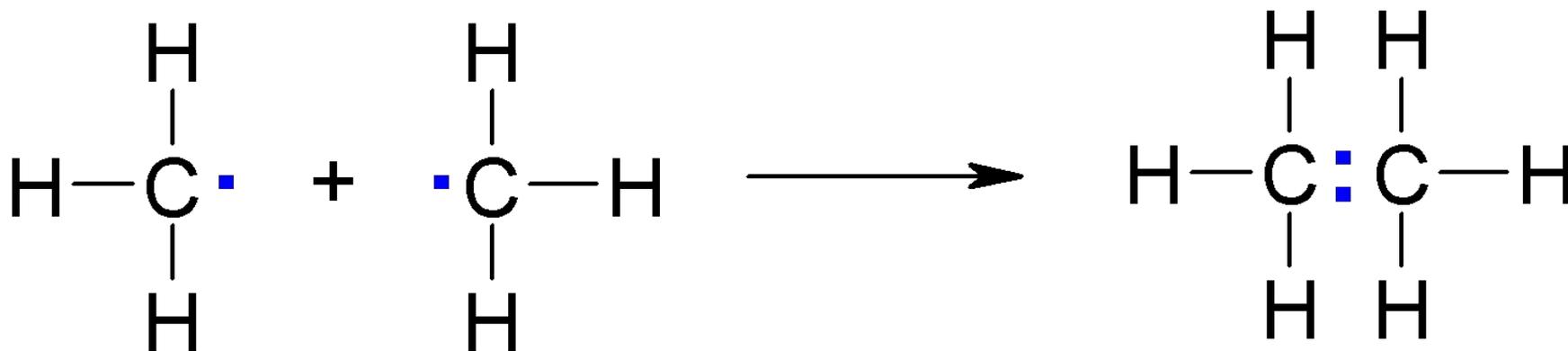
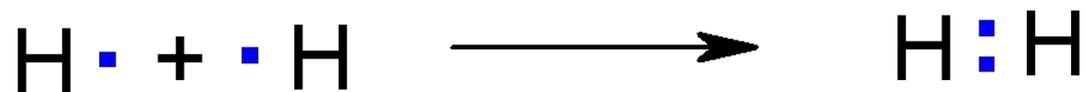


1. Типы химических связей

Ковалентная связь

Ковалентная связь

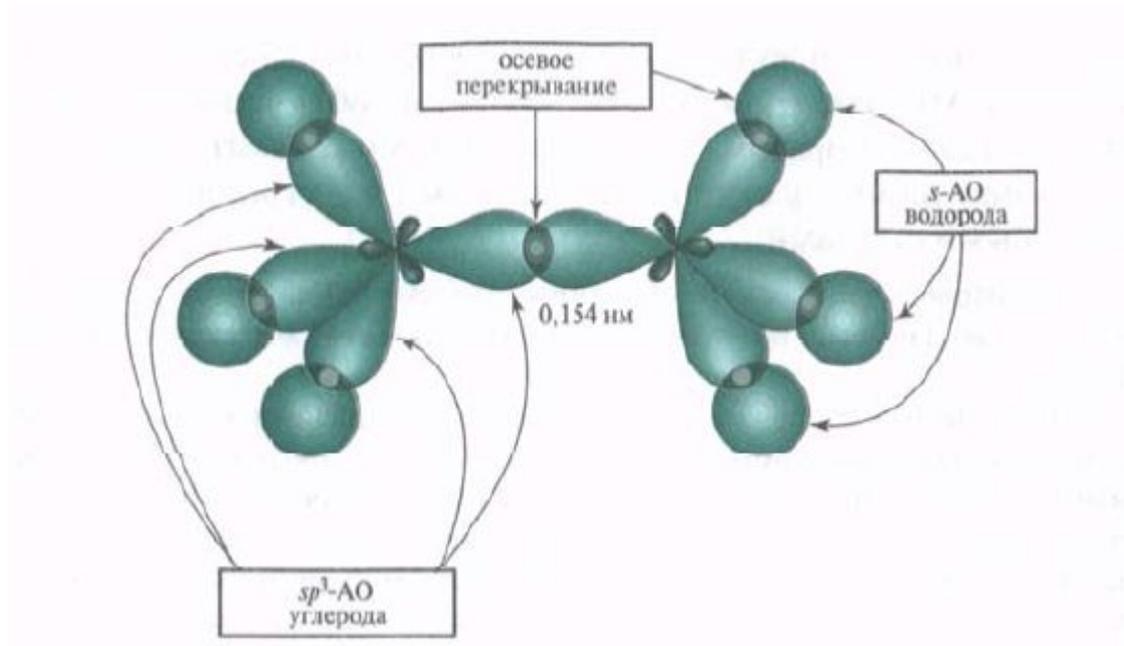
образуется путём *обобществления* пары электронов двух связываемых атомов.



1. Типы химических связей

Ковалентная связь

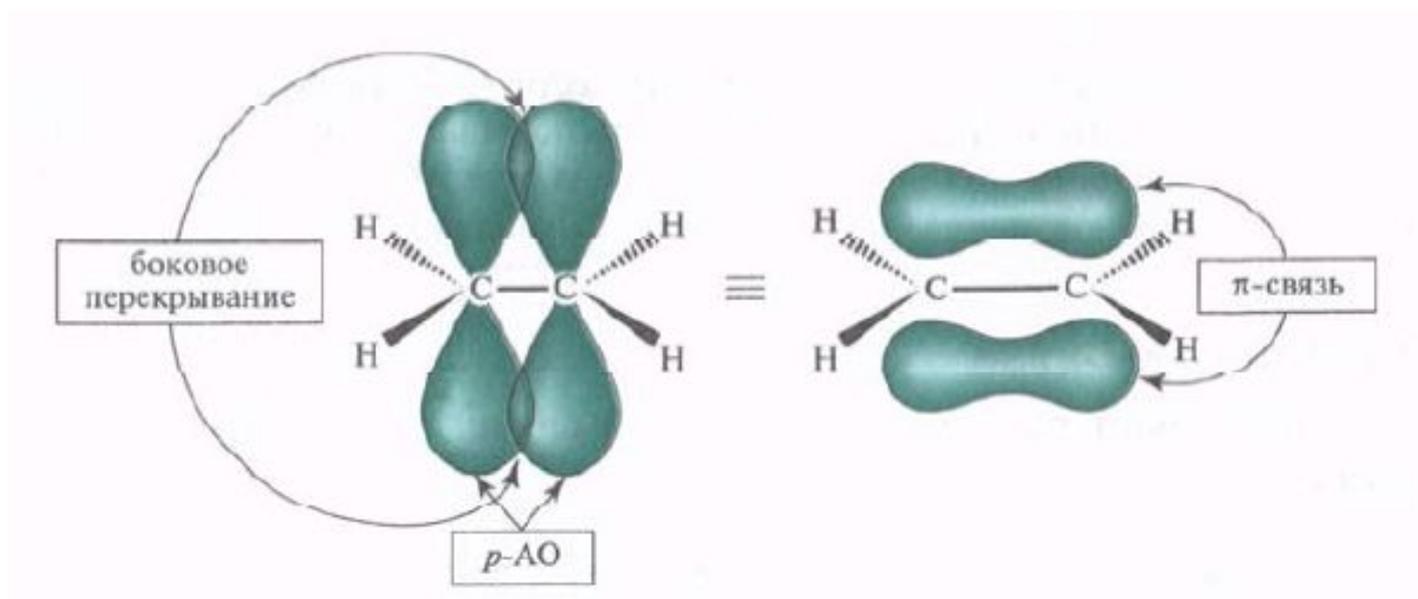
σ -СВЯЗЬ — одинарная ковалентная связь, образованная при «осевом» перекрывании АО вдоль оси, соединяющей ядра атомов с максимумом перекрывания на этой прямой



1. Типы химических связей

Ковалентная связь

π -СВЯЗЬ - ковалентная связь, возникающая при «боковом» перекрывании негибризованных p -орбиталей с максимумом перекрывания по обе стороны от прямой, соединяющей ядра атомов.



Встречающиеся в органических соединениях кратные связи являются сочетанием σ - и π -связей: двойная — одной σ - и одной π -, тройная — одной σ - и двух π -связей.

1. Типы химических связей

Ковалентная связь. Характеристики

Энергией связи называется количество энергии, выделяющейся при образовании данной связи или необходимое для разъединения двух связанных атомов.

Энергия служит мерой прочности связи, чем больше её энергия, тем связь прочнее.

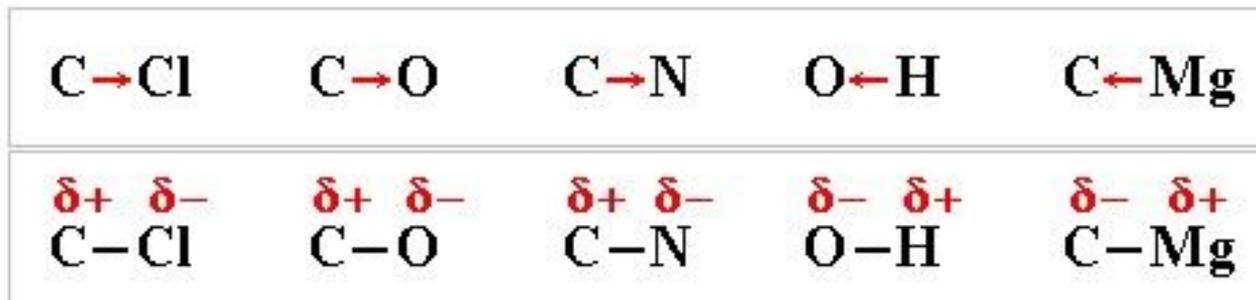
Длина связи – это расстояние между центрами связанных атомов. Двойная связь короче одинарной, а тройная – короче двойной.

Полярность связи обуславливается неравномерным распределением (поляризацией) электронной плотности.

Причиной возникновения полярности связи служит различие в электроотрицательности связанных атомов.

Электроотрицательность – это способность атома в молекуле притягивать валентные электроны, связывающие его с другими атомами.

Чем больше электроотрицательность атома, тем сильнее он притягивает электроны ковалентной связи.



1. Типы химических связей

Ковалентная связь. Характеристики

Связь	Гибридизация атома углерода	Энергия (средние значения), кДж/моль (ккал/моль)*	Длина связи, нм	Дипольный момент, D
C—C	sp^3	348 (83)	0,154	0
C=C	sp^2	620 (148)	0,134	0
C≡C	sp	814 (194)	0,120	0
C—H	sp^3	414 (99)	0,110	0,30
C—H	sp^2	435 (104)	0,107	0,40
C—O	sp^3	344 (82)	0,143	0,86
C=O	sp^2	708 (169)	0,121	2,40
C—F	sp^3	473 (113)	0,140	1,39
C—Cl	sp^3	331 (79)	0,176	1,47
C—Br	sp^3	277 (66)	0,194	1,42
C—I	sp^3	239 (57)	0,213	1,25
C—N	sp^3	293 (70)	0,147	0,45
C=N	sp^2	598 (143)	0,128	1,40
C—S	sp^3	260 (62)	0,181	0,80
O—H	—	460 (110)	0,096	1,51
N—H	—	390 (93)	0,101	1,31
S—H	—	348 (83)	0,130	0,70

1. Типы химических связей

Ковалентная связь. Характеристики

Шкала электроотрицательности Л. Полинга

F	O	N	Cl	Br	I	C	S	H	Mg	Li	Na
4,0	3,5	3,0	3,0	2,8	2,6	2,5	2,5	2,1	1,2	1,0	0,9

sp^3	sp^2	sp
2,5	2,8	3,1

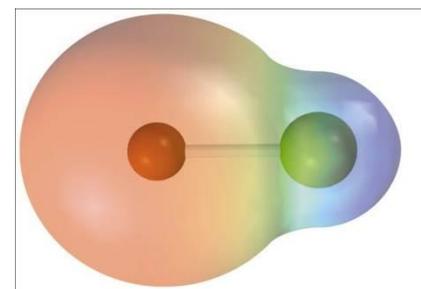
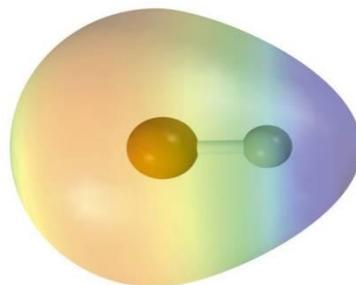
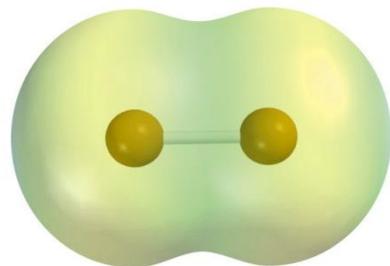
В случае неполярной или практически неполярной ковалентной связи разность в относительной электроотрицательности связанных атомов равна или близка к нулю. С увеличением разности в электроотрицательности возрастает полярность связи. При разности до 0,4 говорят о слабо полярной, более 0,5 — сильно полярной ковалентной связи и более 2,0 — ионной связи. Полярные ковалентные связи предрасположены к гетеролитическому разрыву

1. Типы химических связей

Ковалентная связь. Характеристики

$A - A$	$A \leftarrow B$	$A^- - C^+$
Неполярная ковалентная связь:	Полярная ковалентная связь:	Ионная связь (гетерополярная)
электроотрицательность связанных атомов одинакова	показывает, соответственно, избыток и недостаток электронной плотности у атома по сравнению с соседним в зависимости от их электроотрицательности.	возникает за счет электростатического притяжения между ионами; общее электронное облако отсутствует.

В схеме электроотрицательность элементов убывает в ряду $A > B > C$. Полярность является важным свойством ковалентных связей. Полярные ковалентные связи предрасположены к гетеролитическому разрыву.



1. Типы химических связей

Ковалентная связь. Характеристики

Поляризуемость связи – это мера смещения электронов связи под влиянием внешнего электрического поля, в том числе и другой реагирующей частицы.

Поляризуемость определяется подвижностью электронов. Электроны тем подвижнее, чем дальше они находятся от ядер. По поляризуемости π -связь значительно превосходит σ -связь, так как максимум электронной плотности π -связи располагается дальше от связываемых ядер. Поляризуемость в большей степени, чем полярность, определяет реакционную способность молекул по отношению к полярным реагентам.

1. Типы химических связей

Ковалентная связь. Механизмы образования

Перекрывание двух одноэлектронных атомных орбиталей – не единственный путь образования ковалентной связи.

Ковалентная связь может образовываться за счет электронной пары одного атома (донор) с вакантной орбиталью другого атома (акцептор) и называется донорно-акцепторной или координационной.



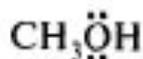
обменный механизм



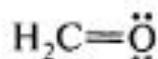
донорно-акцепторная связь



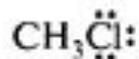
аммиак



метанол



метаналь

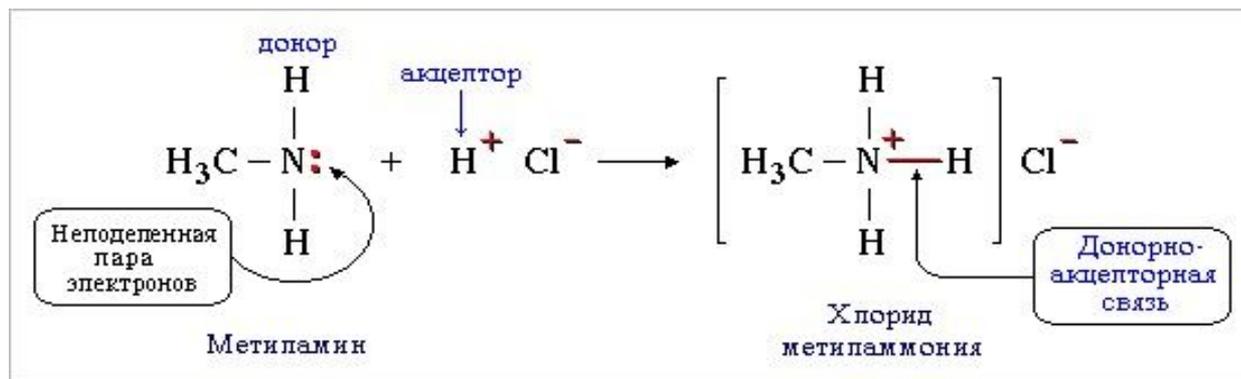


метилхлорид

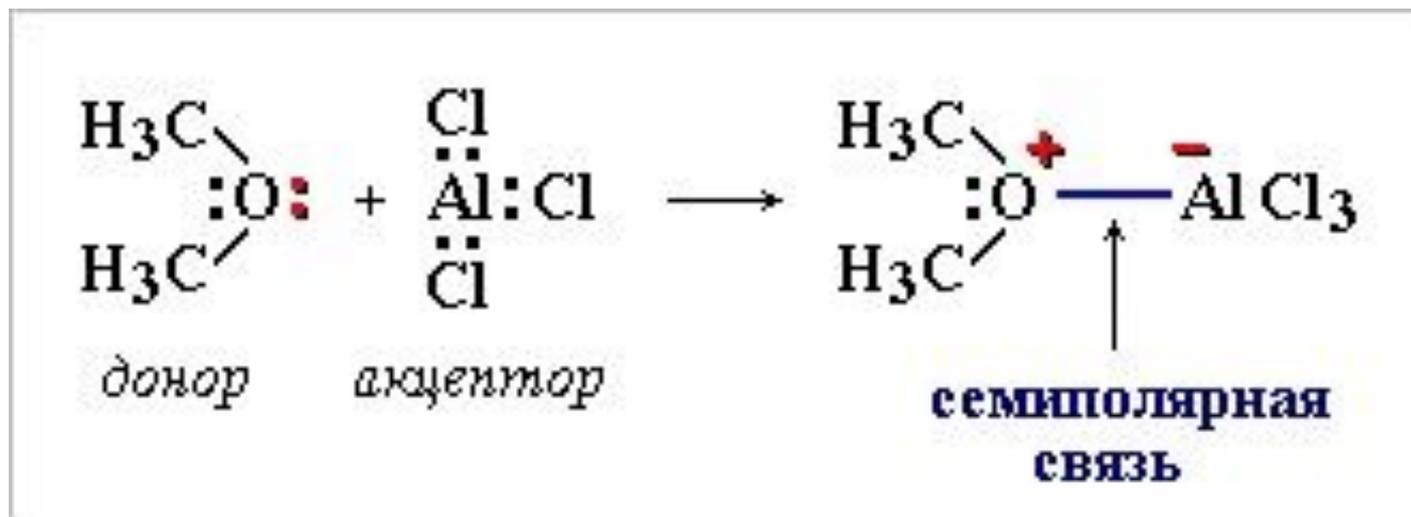
носители неподеленных пар

1. Типы химических связей

Ковалентная связь. Механизмы образования



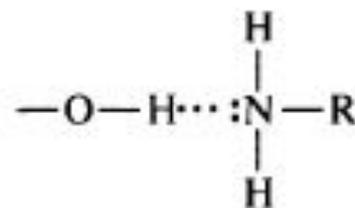
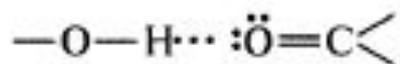
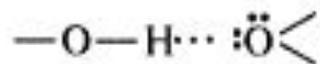
донорно-акцепторная связь



1. Типы химических связей

Ковалентная связь. Водородная связь

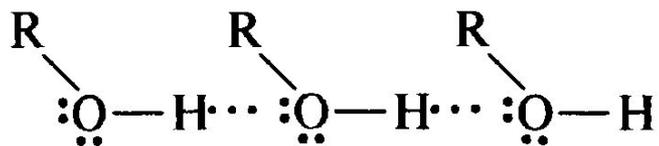
Атом водорода, связанный с сильно электроотрицательным элементом (азотом, кислородом, фтором и др.), способен взаимодействовать с неподеленной парой электронов другого достаточно электроотрицательного атома этой же или другой молекулы. В результате возникает *водородная* связь, являющаяся разновидностью донорно-акцепторной связи. Графически водородная связь обычно обозначается тремя точками.



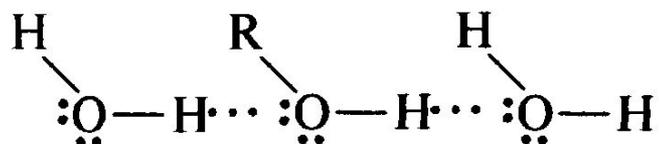
1. Типы химических связей

Ковалентная связь. Водородная связь

Межмолекулярная
водородная связь

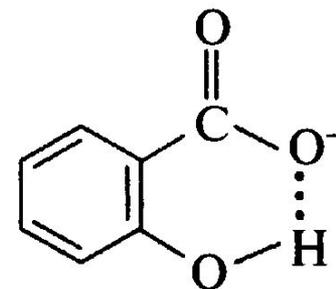


ассоциация молекул спирта



гидратация молекул спирта

Внутримолекулярная
водородная связь



салицилат-ион

1. Типы химических связей

1. Типы химических связей

2. Сопряжение. Сопряженные системы. Ароматичность

2. Сопряжение. Сопряженные системы. Ароматичность

3. Взаимное влияние атомов в молекуле. Эффекты заместителей

3. Взаимное влияние атомов в молекуле. Эффекты заместителей

4. Классификация реакций и реагентов

4. Классификация реакций и реагентов

Приложение 1.
