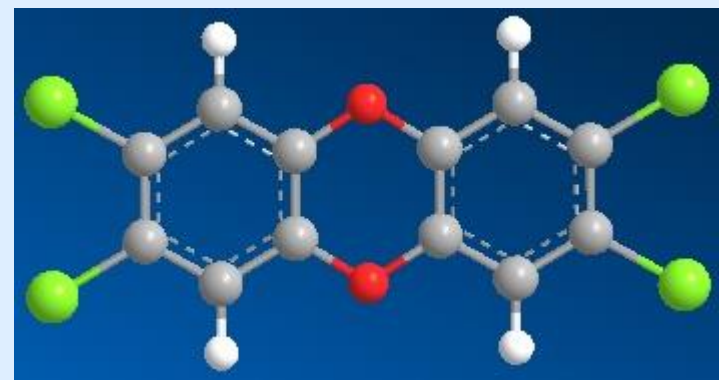
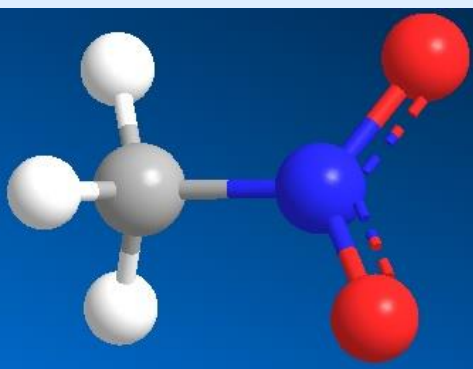


Химическая связь в молекулах
органических соединений.

Гибридизация атомных орбиталей
углерода



Химическая связь

Химическая связь – одна из фундаментальных проблем органической химии. Реакционная способность органических соединений зависит от:

- 1) Типов химических связей рассматриваемой молекулы;
- 2) Характером распределения электронов между атомами;
- 3) Взаимным влиянием атомов в молекуле.

Какая сила удерживает атомы в молекуле?

Как образуется химическая связь и какова ее природа?

Химическая связь – это силы взаимодействия между атомами или группами атомов, приводящие к образованию молекул.

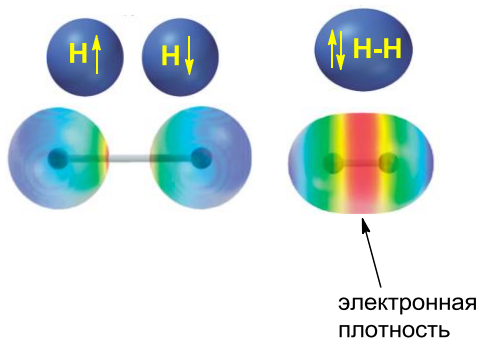
Химическая связь – совокупность сил, удерживающих два и более атома в устойчивой многоатомной системе (молекуле, ионе, радикале и т.д.)

Химическая связь

Образование химической связи объясняется понижением потенциальной энергии электронов, обусловленным увеличением плотности электронного облака в пространстве между ядрами.

Такое уменьшение потенциальной энергии обусловлено тем, что при наличии у электронов антипараллельных спинов становится возможным передвижение электронов около обоих ядер. Это приводит к значительному увеличению плотности электронного облака в пространстве между ядрами, которое и «стягивает» положительно заряженные ядра

Образование связи в молекуле водорода



Притяжение уменьшает потенциальную энергию электронов, а, следовательно, и потенциальную энергию системы.

Химическая связь

В 1916 г. было описано два типа химической связи:
ионная связь (В. Коссель, Германия) и
ковалентная связь (Г.Н. Льюис, Калифорнийский университет).



Вальтер Коссель
4.01.1888 – 22.05.1956



Гилберт Ньютон
Льюис
23.10.1875 - 23.03.1946

Ионная связь



Коссель пришёл к выводу, что существует тенденция к наиболее полному заполнению электронных оболочек. В этой связи особое значение приобретали инертные газы; согласно Косселю, они являются "образцом, подражание которому обуславливает сильную химическую активность соседних элементов".

Конфигурация орбит, аналогичная благородным газам, по мнению Косселя, является наиболее стабильным состоянием, и реакционная способность атома определяется его стремлением приобрести такую конфигурацию. На основании этих представлений Коссель предложил новую теорию гетерополярной (ионной) связи, хорошо описывающую соединения, в состав которых входят элементы, сильно различающиеся по электроотрицательности.

Теория Косселя имела важнейшее значение для разработки общей теории химической связи.

Ковалентная связь



В 1916 Льюис высказал идею, что ковалентная химическая связь образуется за счёт обобществления пары электронов, то есть электронная плотность распределяется между двумя атомами, в противовес принятой тогда теории, что один из связанных атомов несёт положительный, другой отрицательный заряды.

Эта теория сейчас называется электронной теорией химической связи. Впоследствии эта идея Льюиса была развита нобелевским лауреатом Ирвингом Ленгмюром и послужила отправной точкой для исследований Лайнуса Полинга. Льюис сформулировал идею, что завершённый внешний электронный слой содержит восемь электронов (хотя никогда не использовал собственно термина «октет»), а также предложил обозначать электроны точками у символа элемента.

Типы связей в органических молекулах

Различают следующие типы химических связей:

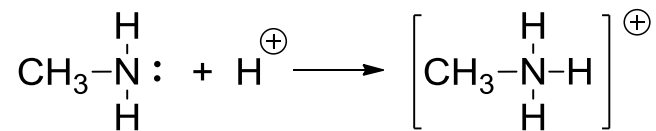
Ионная связь – это химическая связь, основанная на электростатическом притяжении ионов. Она возникает при большой разнице электроотрицательности связываемых атомов. В органических соединениях ионные связи встречаются довольно редко, например, в солях карбоновых кислот:



Ковалентная связь – это химическая связь, образованная за счет обобществления электронов двумя и более ядрами. Для органических соединений наиболее характерна ковалентная связь. Существуют два способа обобществления электронной пары: обменный и донорно-акцепторный.

По **обменному** механизму в образовании связи участвуют по одному электрону от каждого атома: $\text{H}\cdot + \text{Cl}\cdot \rightarrow \text{H}:\text{Cl}$

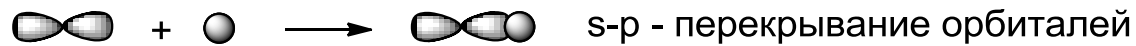
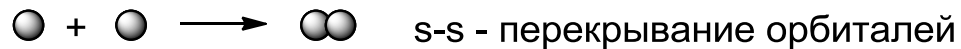
По **донорно-акцепторному** механизму ковалентная связь образуется за счет объединения электронной пары одного атома и свободной орбитали другого. Примером может служить взаимодействие молекулы амина с протоном с образованием метиламмоний катиона:



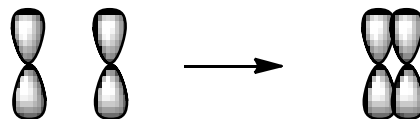
Классификация ковалентной связи по способам перекрывания атомных орбиталей

В зависимости от способа перекрывания атомных орбиталей различают σ - и π -связи.

σ -связи образуются в результате перекрывания орбиталей вдоль линии, соединяющей центры ядер двух атомов:



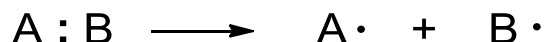
π -связи образуются в результате бокового p-p-перекрывания орбиталей, в результате которого образуются две области повышенной электронной плотности:



Типы разрыва ковалентной связи

Разрыв ковалентной связи может происходить по *гомолитическому* или *гетеролитическому* механизмам.

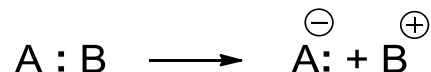
Гомолитический разрыв (гомолиз) – это симметричный разрыв химической связи, когда каждому из образующихся фрагментов достаётся по одному электрону:



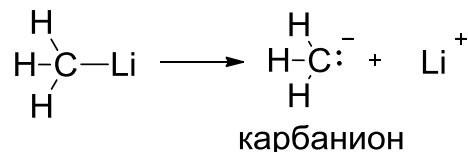
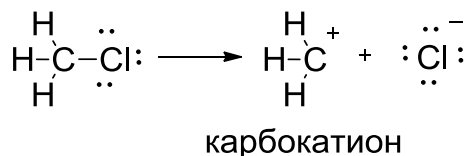
Гомолиз приводит к образованию двух одинаковых по природе частиц (свободных радикалов).

Радикал – это атом или группа атомов, имеющих неспаренный электрон

Гетеролитический разрыв (гетеролиз) – это несимметричный разрыв химической связи, когда пара электронов остаётся у одного из образующихся фрагментов:



В результате гетеролиза образуются разные по природе частицы: катион и анион.


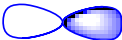


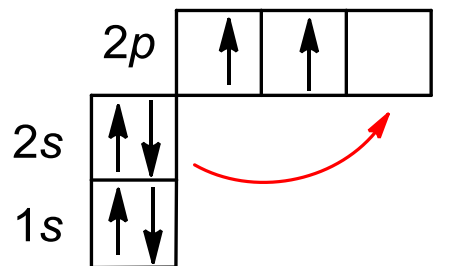
Электронная пара остается у более электроотрицательного атома.

Электронная конфигурация атома углерода

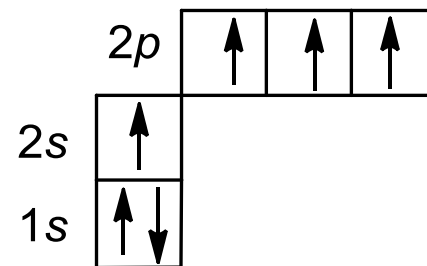
Электронное строение атома углерода в основном состоянии имеет вид $1s^2 2s^2 2p^2$, то есть на s -орбитали 1-го энергетического уровня находятся два электрона, на s -орбитали и p -орбиталях 2-го энергетического уровня находятся по два электрона.

Орбиталью или **электронным облаком** называют совокупность положений электрона в атоме, то есть область пространства, в которой наиболее вероятно нахождение электрона.

s -Орбиталь имеет форму сферы  , а p -орбиталь – форму гантели или объемной восьмерки. 



основное состояние

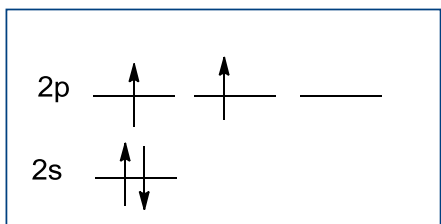


возбужденное состояние

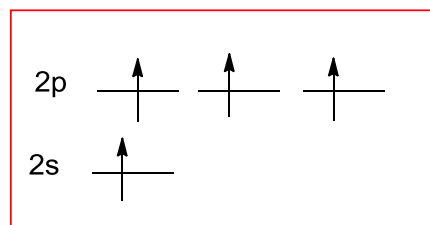


Типы гибридизации атомных орбиталей углерода

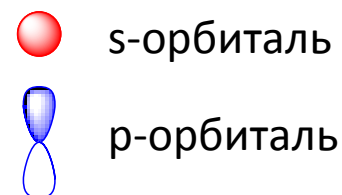
В возбужденном состоянии атом углерода четырехвалентен и может присоединить четыре одновалентных атома, таких, например, как атомы водорода.



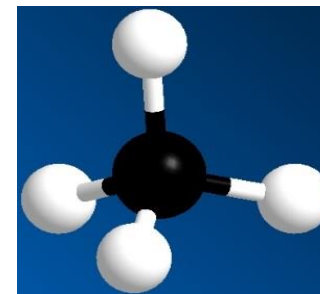
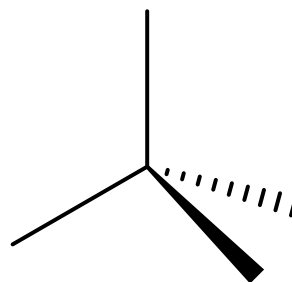
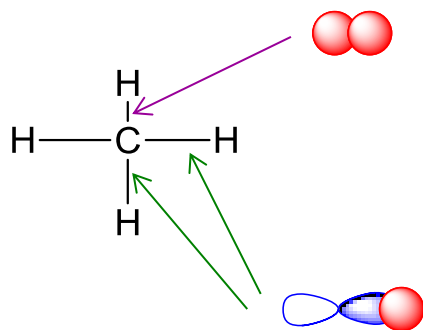
основное состояние



возбужденное состояние

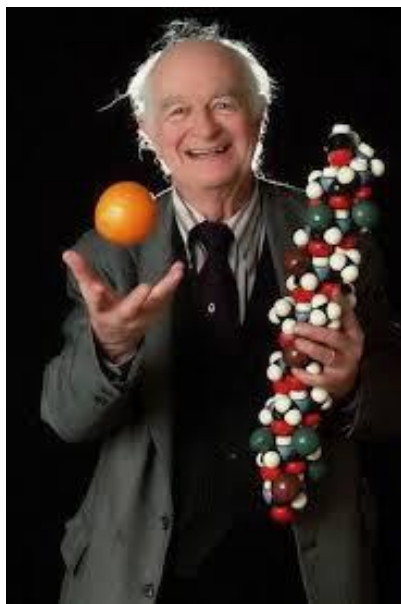


CH_4 простейшая органическая молекула



Типы гибридизации атомных орбиталей углерода и пространственная направленность связей

Для объяснения этого факта американский химик Лайнус Полинг предложил теорию *гибридизации атомных орбиталей*.



Лайнус Полинг

Гибридизация – это способ построения смешанных (гибридных) орбиталей, при котором неравноценные валентные орбитали выравниваются по форме и энергии.

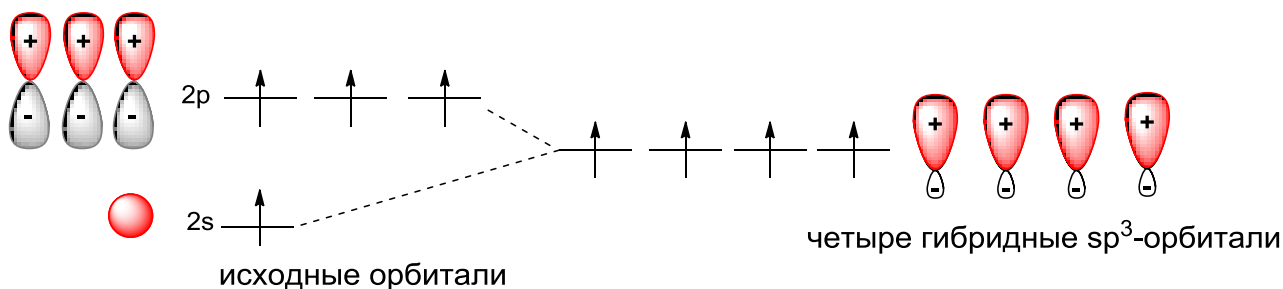
Гибридизация – выравнивание орбиталей по форме и энергии.

Типы гибридизации атомных орбиталей углерода

Для атома углерода возможно три типа гибридизации: sp^3 -гибридизация, sp^2 -гибридизация, sp -гибридизация.

Гибридизация sp^3 -типа. Первое валентное состояние атома углерода

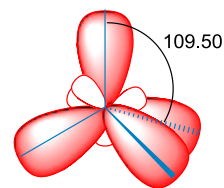
sp^3 -Гибридизация – это комбинация (смешение) одной s - и трёх p -орбиталей внешнего энергетического уровня и образование четырех новых sp^3 -орбиталей, имеющих форму объёмной восьмёрки с неравноценными сферами:



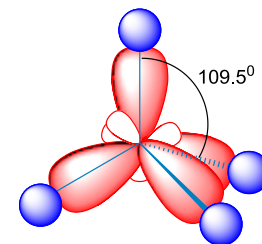
Каждая sp^3 -орбиталь имеет точку с нулевой электронной плотностью – узел. У всех четырех орбиталей узлы совпадают – в этом месте находится ядро атома **углерода**.

Гибридные орбитали испытывают взаимное отталкивание и отклоняются друг от друга в пространстве на максимально возможное расстояние.

Их оси направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится атом углерода, а угол между осями равен $109,5^\circ$.



Расположение в пространстве sp^3 -гибридных орбиталей атома углерода

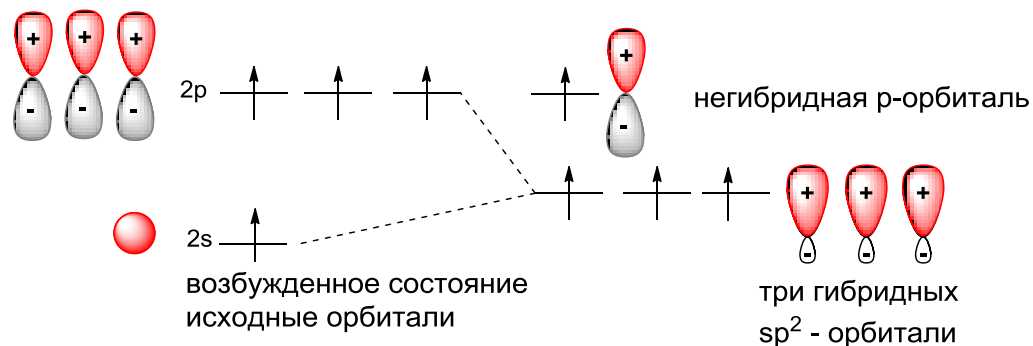


Строение молекулы метана

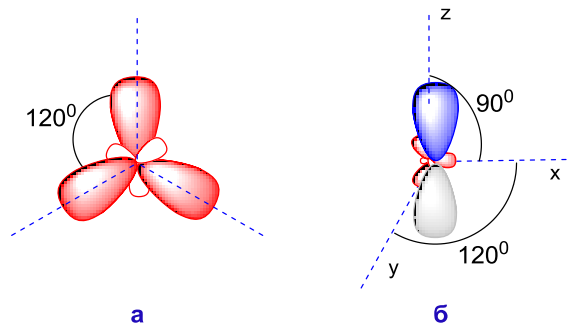
Типы гибридизации атомных орбиталей углерода

Гибридизация sp^2 -типа. Второе валентное состояние атома углерода

sp^2 -Гибридизация – это тип гибридизации, при котором выравниваются по энергиям одна s-орбиталь и две p-орбитали.



Три гибридные sp^2 -орбитали расположены в одной плоскости и максимально удалены друг от друга (направлены к вершинам треугольника, угол между ними составляет 120°). Оставшаяся негибридная p-орбиталь расположена в плоскости, перпендикулярной плоскости гибридных орбиталей:

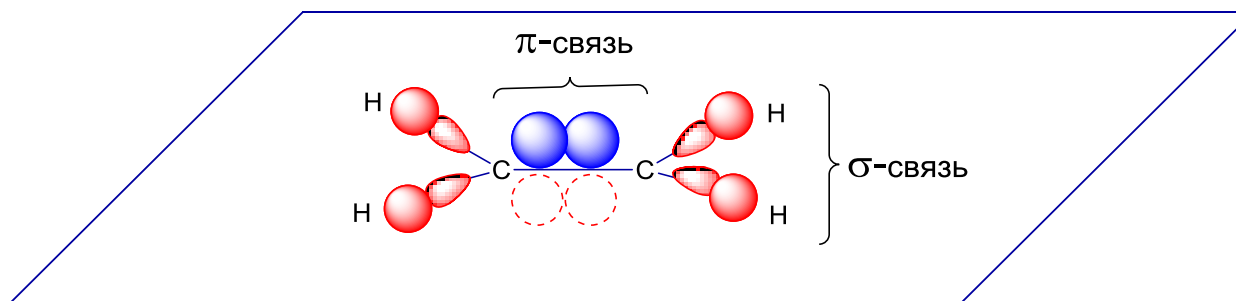


- а) Расположение в пространстве трех sp^2 -гибридных орбиталей атома углерода;
б) Взаимное расположение трех sp^2 -гибридных и одной негибридной p-орбитали атома углерода

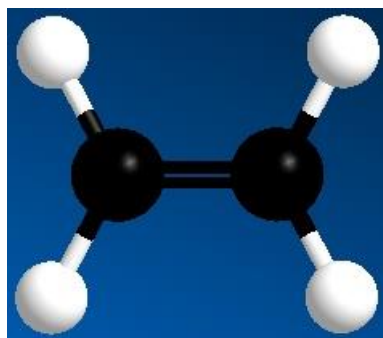
Типы гибридизации атомных орбиталей углерода

Гибридизация sp^2 -типа. Второе валентное состояние атома углерода

Атом, находящийся в состоянии sp^2 -гибридизации способен образовывать двойную связь с другим атомом (C=C). Одна связь – σ -связь (образована гибридной sp^2 -орбиталью), вторая связь – π -связь образуется при перекрывании негибридных p-орбиталей:



Образование σ - и π -связей в молекуле этилена.

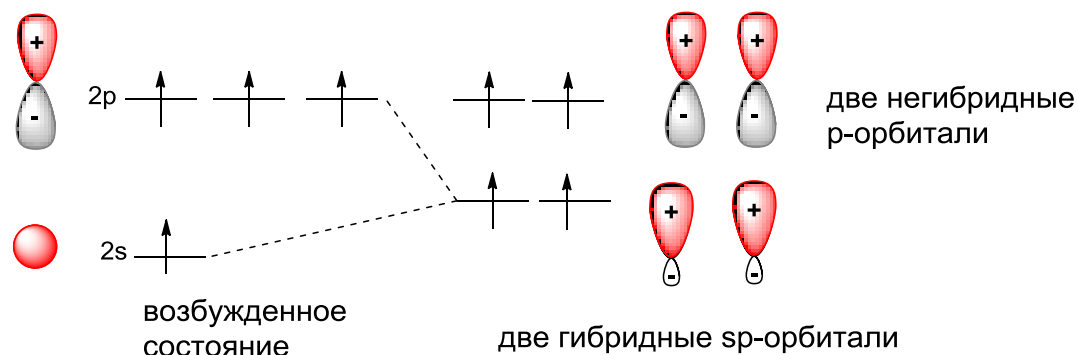


Модель молекулы этилена

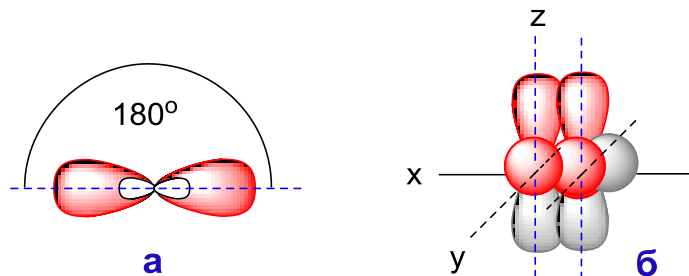
Типы гибридизации атомных орбиталей углерода

Гибридизация *sp*-типа. Третье валентное состояние атома углерода

***sp*-Гибридизация:** взаимодействуют, выравниваясь по форме и энергии только две орбитали атома углерода: одна *s*- и одна *p*. Образуются две новых *sp*-орбитали и остаются две негибридных *p*-орбитали:



Гибридные орбитали лежат на одной прямой, угол между их осями равен 180° , оси двух негибридизованных *p*-орбиталей взаимно перпендикулярны и перпендикулярны осям *sp*-орбиталей.



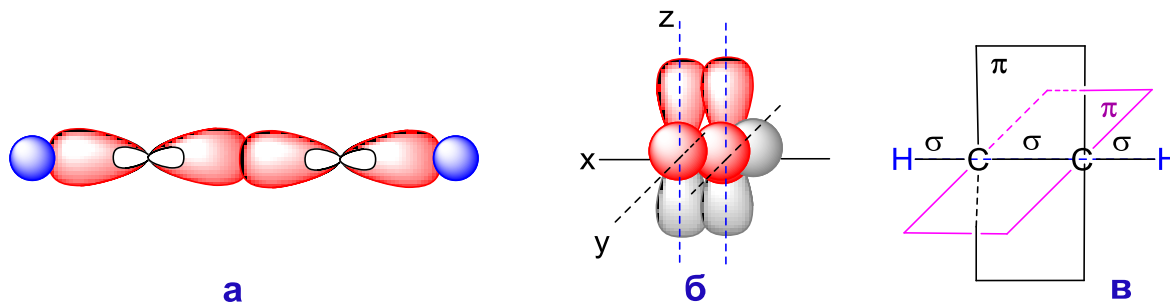
- а) Расположение в пространстве двух *sp*-гибридных орбиталей атома углерода;
б) Взаимное расположение двух негибридных орбиталей атома углерода

Типы гибридизации атомных орбиталей углерода

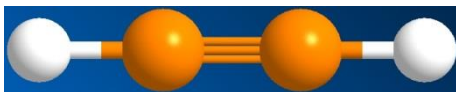
Гибридизация *sp*-типа. Третье валентное состояние атома углерода

При перекрывании одной *sp*-орбитали и двух негибридных *p*-орбиталей с орбиталями другого атома образуется **тройная связь**.

Электронное строение молекулы ацетилена определяет её пространственное строение. Центры всех четырёх атомов лежат на одной прямой, плоскости в которых расположены электронные плотности π -связей взаимно перпендикулярны. Тройная связь содержит одну σ -связь и две π -связи.



На рисунке показано: **а** – образование σ -связей, **б** – образование π -связей в молекуле ацетилена, **в** – взаимное расположение плоскостей π -связей.



Модель молекулы ацетилена

Длина связи. Ковалентный радиус

Длина связи или межатомное расстояние – это расстояние между центрами атомов, образующих химическую связь.

Длина связи выражается в нанометрах ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$)

Половину длины связи в двухатомных молекулах, состоящих из одноименных атомов, называют **ковалентным радиусом атома**. Эта величина непостоянная и зависит от типа гибридизации. Чем больше доля s -орбитали в гибридной орбитали, тем меньше ковалентные радиусы атомов и длина C-C связей.

Связь	Длина связи	Угол между связями	Электроотрицательность атома углерода	Энергия связи кДж/моль
C—C	0,154	$109^{\circ}28'$	2,5	350
C=C	0,134	120	2,8	605
C≡C	0,120	180	3,2	825