

Типы химической связи

Основные типы химической связи - ионная, ковалентная и водородная



Ионная (электровалентная)

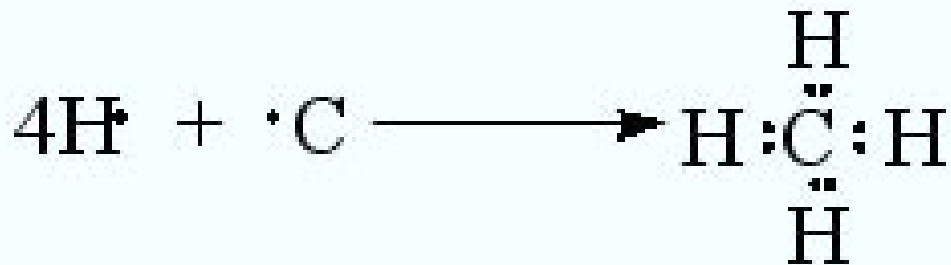
Она образуется при взаимодействии атомов, которые сильно отличаются по электроотрицательности. В этом случае происходит переход валентных электронов от атомов с меньшей электроотрицательностью к атомам, у которых она больше. В результате такого перехода возникают два противоположно заряженных иона - катион и анион, которые взаимно притягиваются друг к другу. Наиболее типичной ионной связью является связь между металлами и галогенами.

Для органических соединений наиболее характерными являются ковалентная и водородная связи.

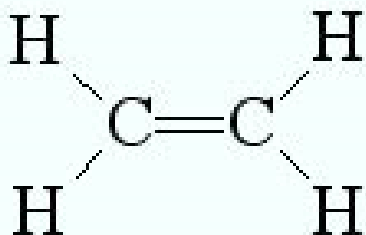
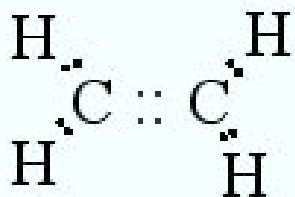
Ковалентная (неэлектровалентная) связь - основная химическая связь в органических соединениях. Этот тип связи образуется при взаимодействии атомов, электроотрицательности которых равны или отличаются незначительно. Такая связь возникает в результате обобществления валентных электронов, которые до образования связи принадлежали двум атомам.



В результате образования молекулы оба электрона становятся общими для двух ядер. Так образуется единое электронное облако - молекулярная орбиталь.



В процесс обобществления могут вовлекаться не только два, но и четыре, и шесть электронов. В результате образуется устойчивая электронная конфигурация инертного газа, например:

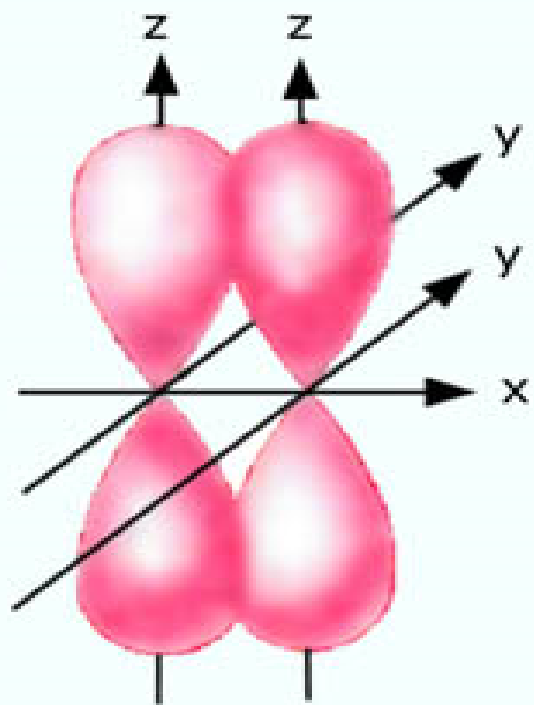


- Молекулы водорода, метана, этилена и ацетиленов изображены в виде двух формул - *электронной* (все внешние электроны атомов, составляющих молекулу, обозначены точками) и *структурной* (каждая черточка обозначает пару электронов).

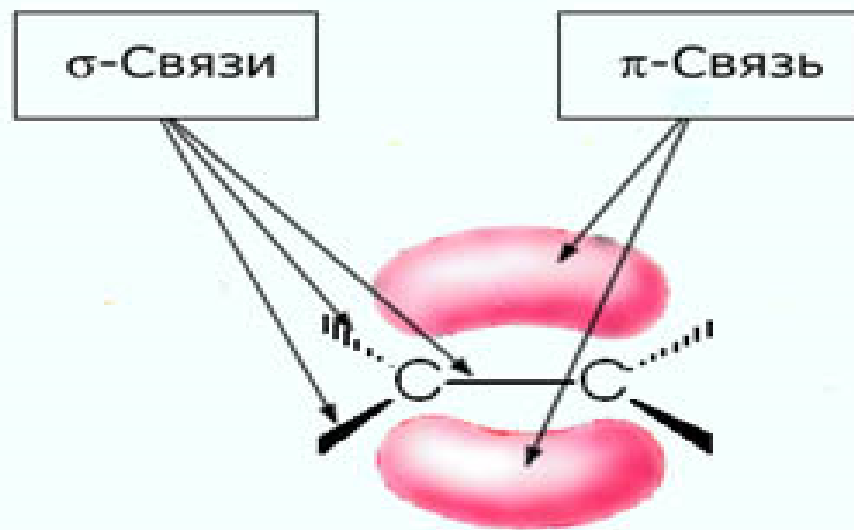
Если химическая связь между атомами осуществляется одной парой электронов, то ее называют *одинарной (простой) связью* или σ (*сигма*)-связью.

Она образуется при перекрывании двух орбиталей s -электронов (при образовании молекулы водорода) или перекрывании орбиталей s -электрона с sp^3 -гибридными орбиталями атома углерода (при образовании молекулы метана), или за счет перекрывания двух sp^3 -гибридных орбиталей атомов углерода (в предельных углеводородах). Чем большая электронная плотность сосредоточена в пространстве между ядрами и тем сильнее они "стягиваются". Поэтому σ -связь обладает большой прочностью.

Если ковалентная связь образована двумя или тремя электронными парами, то она называется кратной. Такая связь может быть двойной (с участием двух пар электронов) или тройной (с участием трех пар электронов). Кратные связи состоят из одной σ - и одной или двух π (пи)-связей. π -Связь образована перекрыванием двух (по одной от каждого атома углерода) негибридизованных $2p$ -орбиталей, главные оси которых параллельны. Двойная углерод-углеродная связь характерна для этилена и его производных (алкенов).



а



б

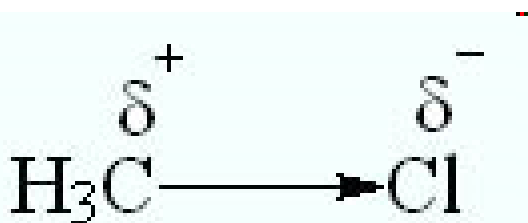
Ковалентная связь характеризуется несколькими параметрами: *полярностью, длиной, энергией и направленностью в пространстве* (углами между связями).

Полярность связи определяется степенью смещения электронной плотности между атомами в молекуле. Поэтому ковалентная связь может быть неполярной (центры тяжести отрицательных и положительных зарядов совпадают) и полярной (если эти центры не совпадают).

Образование полярных молекул связано с электроотрицательностью атомов, входящих в состав молекулы. По электроотрицательности атомы могут быть расположены в такой ряд:



В результате смещения электронной плотности в сторону электроотрицательного атома возникают *частичные* (неполные) заряды, которые обозначают символами δ^+ и δ^- (само смещение указывают стрелкой):



Полярность связи количественно характеризуется *электрическим моментом диполя*:

$$\mu = e \cdot r$$

где m - электрический момент диполя (векторная величина, измеряемая в кулон-метрах), Кл.м (или дебаях (D); $1D = 3.34 \cdot 10^{-30}$ Кл.м); e - элементарный заряд; r - расстояние между центрами тяжести всех зарядов.

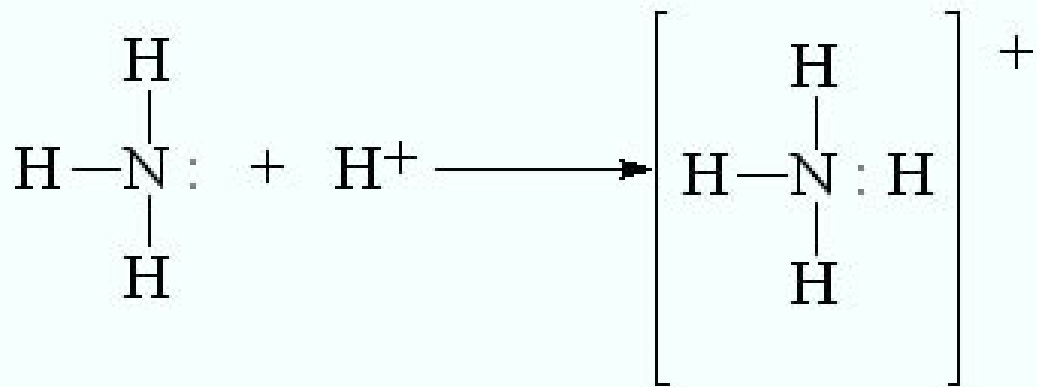
Ковалентная связь обладает поляризуемостью - способностью изменять свою полярность, например, под влиянием внешнего воздействия. При этом происходит смещение электронов по отношению к ядрам. Если полярность связи можно рассматривать как статическое явление, вызванное постоянным фактором различной электроотрицательности связанных атомов, то поляризуемость есть явление динамическое, меняющееся. При этом р-связи поляризуются гораздо легче, чем s-связи. Длина связи определяет расстояние между ядрами атомов и выражается в нанометрах (1 нм = 10⁻⁹ м). Длина ковалентной связи зависит от ее характера: чем больше кратность, тем она короче

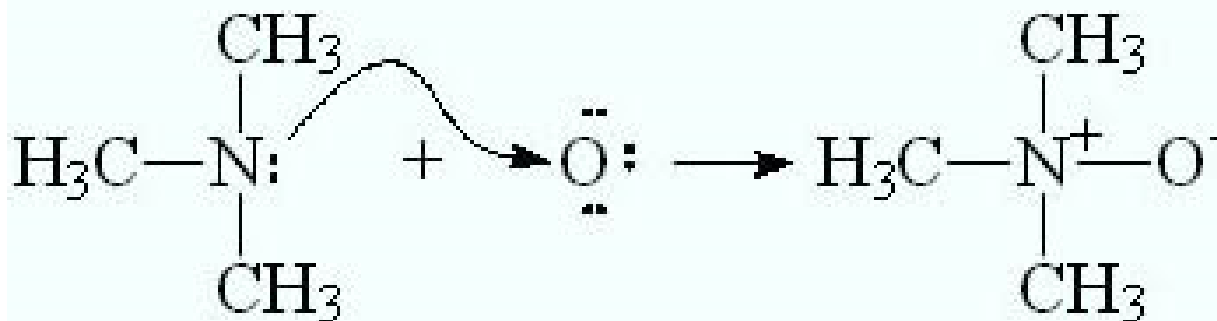
Ковалентная связь	Тип гибридизации атома углерода	Длина связи, нм	Угол между гибридными орбиталями (межвалентные углы)	Энергия связи, кДж/моль	Форма молекулы
C—C	sp^3	0,154	109° 28'	350	Тетраэдрическая
C=C	sp^2	0,134	120°	610	Плоскостная
C≡C	sp	0,120	180°	830	Линейная

Частным случаем ковалентной связи является *координационная связь*, или *донорно-акцепторная*. Она возникает, когда один из атомов или ионов, вступающих в химическую связь, имеет неподделенную электронную пару, а другой, наоборот, свободную (незаполненную) орбиталь:



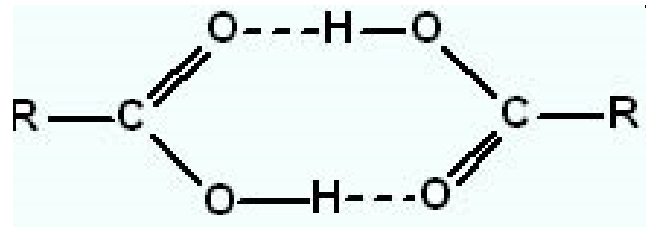
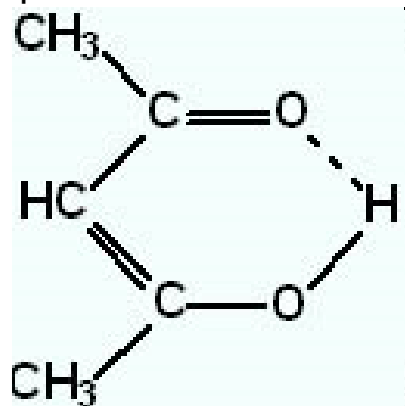
Пара электронов атома А становится общей для ядер атомов А и В. Атом, который имеет неподделенную электронную пару и предоставляет ее для образования ковалентной связи, называется *донором*, а атом, принимающий ее, - *акцептором*. Например, при взаимодействии соляной кислоты с аммиаком протон присоединяется к аммиаку за счет неподделенной пары электронов атома азота:





Отдавая пару электронов для образования связи, азот приобретает положительный заряд, а атом кислорода, принимая эти электроны, заряжается отрицательно. Поэтому новую связь N-O можно рассматривать как одновременное проявление двух видов связи - частично ковалентной (за счет обобществленной пары электронов) и частично ионной (за счет взаимодействия противоположных зарядов). Такую связь называют также **семиполярной** связью (от англ. semi - наполовину) и обозначают стрелкой, указывающей направление передачи электронов.

Водородная связь. (Н-связь) Ее образование обусловлено тем, что в результате сильного смещения электронной пары от электроотрицательного атома водорода, обладающей эффективным положительным зарядом, может взаимодействовать с другим электроотрицательным атомом (F, O, N, реже Cl, Br, S). Энергия такого электростатического взаимодействия составляет 20-100 кДж• моль⁻¹. Водородные связи могут быть **внутри-** и **межмолекулярными**. Внутримолекулярная водородная связь образуется, например, в ацетилацетоне и сопровождается замыканием цикла



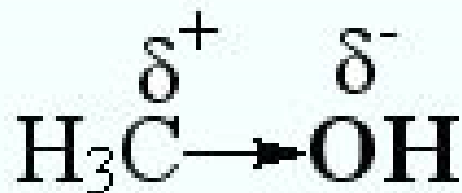
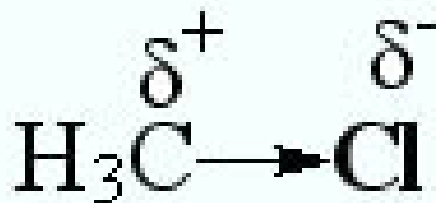
Исключительно важную роль водородная связь играет в биологических макромолекулах, таких неорганических соединениях как H₂O, H₂F₂, NH₃. За счет водородных связей вода характеризуется столь высокими по сравнению с H₂Э (Э = S, Se, Te) температурами плавления и кипения. Если бы водородные связи отсутствовали, то вода плавилась бы при -100°С, а кипела при -80°С.

Индуктивный эффект

Одним из свойств ковалентной связи является некоторая подвижность электронной плотности. Она способна смещаться в сторону одного из атомов.

Если ковалентной связью связаны два совершенно тождественных атома, то электронная плотность будет равномерно распределена между этими атомами и связь будет неполярной. Атомы, связанные неполярной ковалентной связью, не несут зарядов, они электронейтральны, например в молекуле этана $\text{CH}_3\text{-CH}_3$.

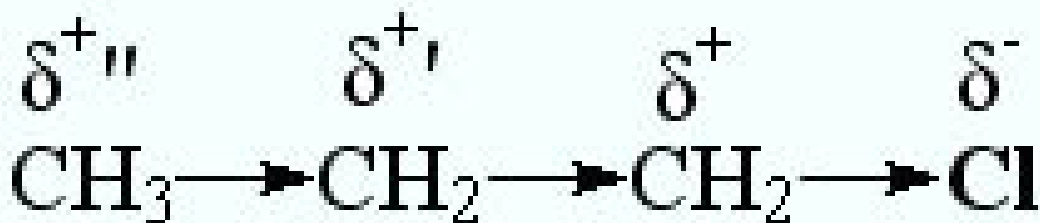
Если один из атомов более электроотрицателен, чем его партнер по связи, то электронная плотность будет смещена в сторону этого атома и связь будет полярной.



Наличие полярной связи в молекуле сказывается на состоянии соседних связей. Они испытывают влияние полярной связи, и их электронная плотность также смещается в сторону электроотрицательного элемента, т.е. происходит передача электронного эффекта.

Смещение электронной плотности по цепи σ -связей называется индуктивным эффектом и обозначается буквой I.

Индуктивный эффект передается по цепи с затуханием. Направление смещения электронной плотности всех σ -связей также обозначают прямыми стрелками.



Функциональные группы можно классифицировать на электроноакцепторные (-I группы) и электронодонорные (+I-группы) по отношению к водороду.

Электроноакцепторные заместители, т.е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность σ -связи от атома углерода, проявляют отрицательный индуктивный эффект (-I-эффект).

Галогены, аминогруппа, гидроксильная, карбонильная, карбоксильная группы

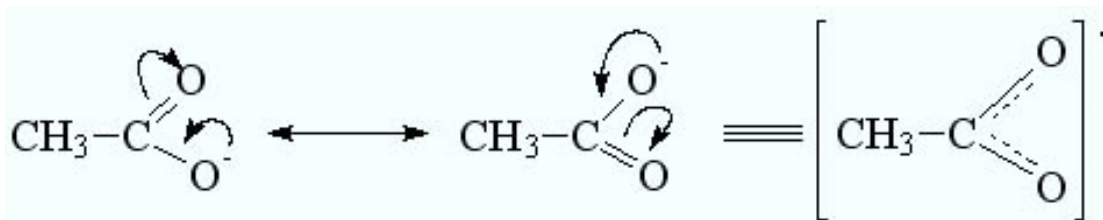
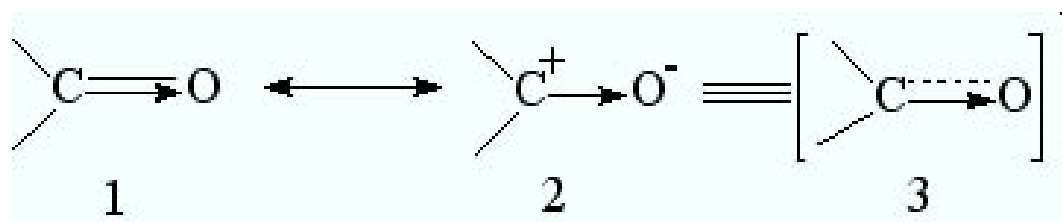
Электронодонорные заместители, т. е. атом или группа атомов, смещающие электронную плотность к атому углерода, проявляют положительный индуктивный эффект (+I-эффект). **Алифатические углеводородные радикалы, т.е. алкильные радикалы (метил, этил и т. д.).**

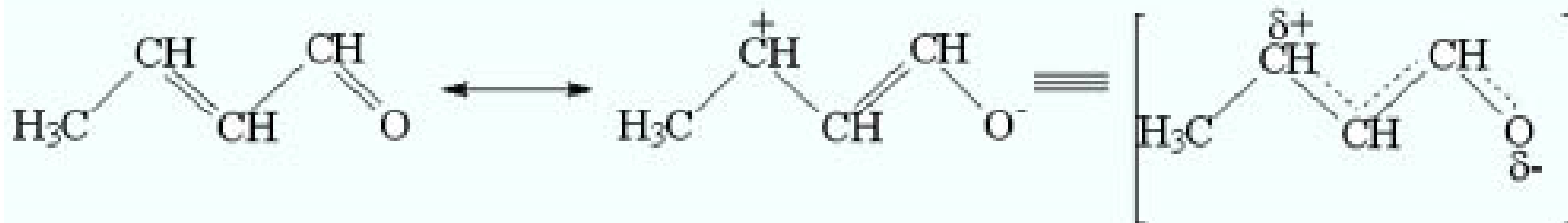
Индуктивный эффект проявляется и в случае, когда связанные атомы углерода различны по состоянию гибридизации.



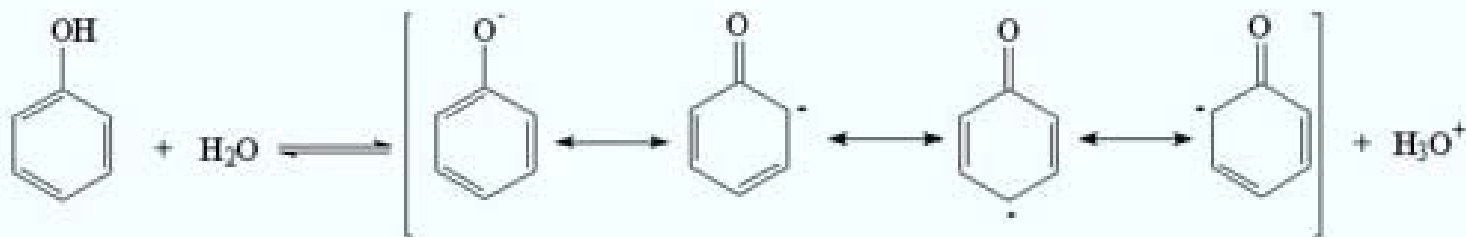
Мезомерный эффект (эффект сопряжения)

Мезомерный эффект как и индуктивный является результатом перераспределения электронов, которое происходит в ненасыщенных и, особенно, в сопряженных системах с участием их p-орбиталей.





Стабилизация вследствие делокализации положительного или отрицательного заряда в ионе с участием его р-орбиталей может явиться основным фактором, обуславливающим образование соответствующего иона. Например, стабилизация феноксид-иона вследствие делокализации его заряда с участием делокализованных р-орбиталей ароматического кольца в значительной степени ответственна за кислотные свойства фенола:

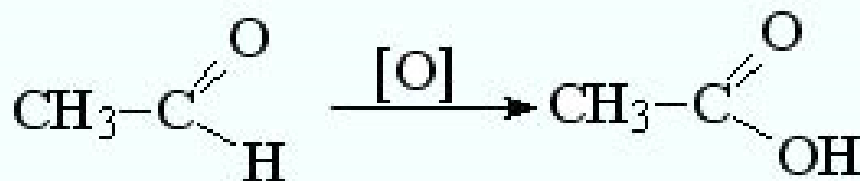


Особенности протекания органических реакций:

- в органических реакциях чаще всего принимают участие молекулы;
- органические реакции протекают гораздо медленнее и для их ускорения часто используют катализаторы или создают соответствующие условия (повышают температуру или давление);
- выход конечного продукта обычно невысок (50-80%), так как в процессе его получения идет не одна реакция, а несколько, которые называют *побочными*. Поэтому органическую реакцию записывают не в виде химического уравнения (с приведением стехиометрических соотношений реагирующих веществ), а ее схему, которая показывает только исходные вещества и основной продукт реакции, а также условия проведения реакции. В этом случае вместо знака равенства используют стрелку , указывающую направление превращения веществ.

Все органические реакции классифицируют или по характеру химических превращений или по механизмам их протекания.

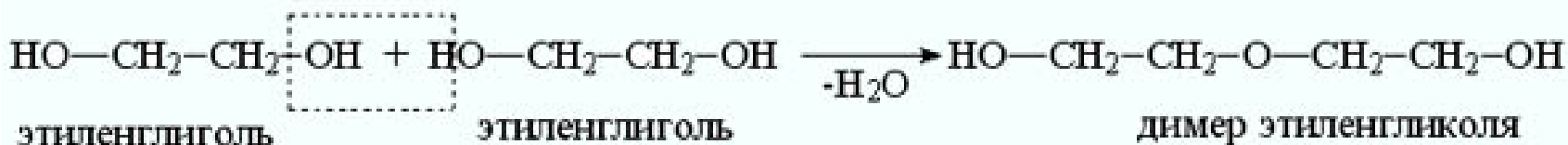
Окисление - реакция, при которой под действием окисляющего реагента (его обозначают символом [O]) образуется новое соединение:



уксусный альдегид

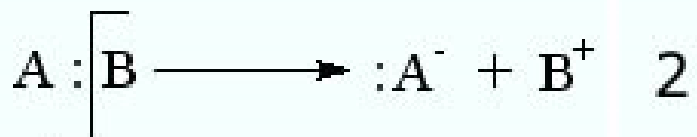
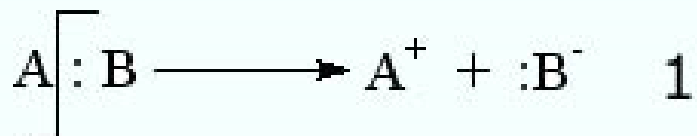
уксусная кислота

Реакции конденсации и поликонденсации являются также частным случаем реакции присоединения. В результате соединения нескольких молекул друг с другом, сопровождающегося выделением простых веществ (H₂O, NH₃ и др.), образуется сложное вещество с более высокой молекулярной массой:



1. Гетеролитический (ионный) механизм.

Молекула A:B, состоящая из атомов A и B, под действием реагента C способна разрываться по двум направлениям (1) и (2) с образованием ионов:



При этом механизме электронная пара, связывающая атомы A и B, не разъединяется, а полностью переходит к одному из атомов (A или B). В зависимости от характера реагента C (C⁺ или :C⁻) и пути гетеролитического разрыва связи в молекуле A:B образуются различные продукты (молекулы и ионы):



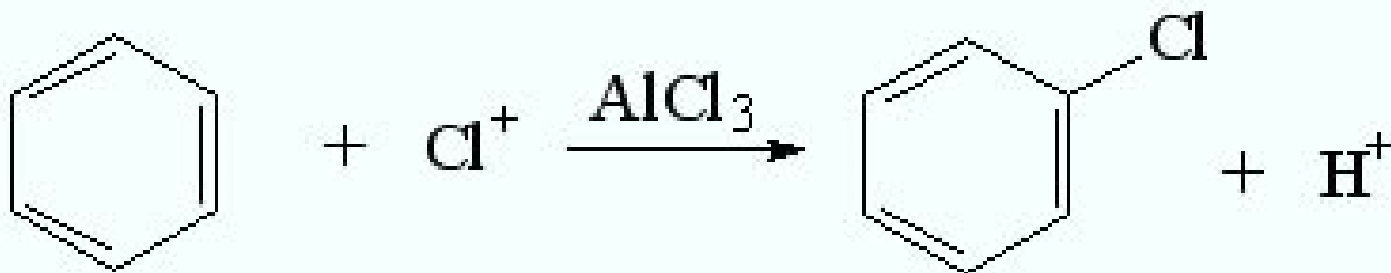
Реагент C^+ не располагает электронной парой для вновь образующейся связи, а использует ту пару, которая принадлежала реагирующей молекуле $A:B$. Такой реагент называется *электрофильным* ("имеющим сродство к электрону") или *электроноакцепторным*.

К таким реагентам относятся катионы H^+ , Cl^+ , $+NO_2$, SO_3H^+ , R^+ и молекулы со свободными орбиталями ($AlCl_3$, $ZnCl_2$ и др.).

Реакции, идущие с участием таких реагентов, называются *электрофильными реакциями* (замещения, присоединения).

При этом *субстрат* (реагирующая молекула) проявляет электронодонорные свойства.

Пример электрофильного замещения (S_E):

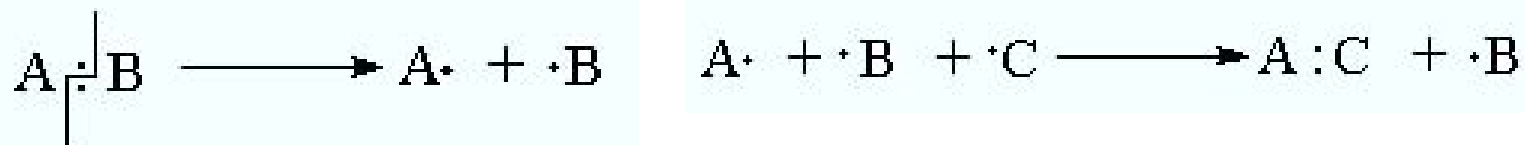


Другой реагент (:C-) располагает электронной парой для образования новой связи. Он называется нуклеофильным ("имеющим сродство к ядру") или электронодонорным. К таким реагентам относятся анионы или молекулы, содержащие атомы с неподеленными электронными парами: HO^- , RO^- , Cl^- , RCOO^- , CN^- , R^- , $-\text{NH}_2$, $:\text{H}_2\text{O}$, $:\text{NH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Реакции, протекающие с участием таких реагентов, называются нуклеофильными реакциями (замещения, присоединения или отщепления). При этом реагирующая молекула проявляет электрофильные свойства. Пример нуклеофильного замещения (S_N):

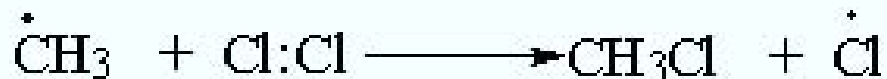


2. Гомолитический (радикальный) механизм.

Эти реакции идут в том случае, если атакующий реагент $C\cdot$ - свободный радикал (частица с неподделенным электроном):



Пример радикального замещения:



По радикальному механизму могут протекать реакции замещения, присоединения или отщепления.