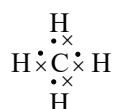


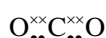
Природа химических связей (современные представления)

Только после открытия строения атома возникла теория, что химические связи имеют электронную природу. Большинство органических веществ построено с помощью **ковалентной связи**, поэтому речь в данной главе пойдет об особенностях этого типа химической связи.

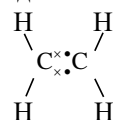
Для образования ковалентной связи каждый атом предоставляет в общее пользование по электрону. То есть, пара электронов принадлежит одновременно связываемым двум атомам, притягивает к себе оба атома. И связь, таким образом, можно в формуле обозначить как пару электронов. Мы получим при этом еще один вид записи формулы вещества – электронную формулу (формулу Льюиса). Например, для метана:



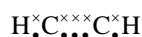
Если атомы связаны двойной связью, как, например, в молекуле CO_2 – то на такую связь затрачивается четыре электрона:



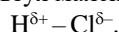
В органической химии тоже есть соединения с двойной связью. Наиболее простое из них – этилен C_2H_4 :



Возможно существование молекул и с тройной связью, образованной тремя парами электронов. Примером такого углеводорода является ацетилен – C_2H_2 .



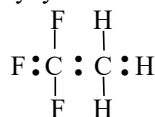
Одним из очень важных свойств ковалентных связей является их полярность. Если связь образована одинаковыми атомами, например, в молекуле водорода $\text{H}^{\times} \text{H}$ или между атомами углерода в молекуле этана $\text{H}_3\text{C}^{\times} \text{C}^{\times} \text{H}_3$, то электроны в равной степени принадлежат обоим атомам, и связь *неполярна*. Когда же ковалентная связь образована между двумя различными атомами, как в молекуле хлороводорода $\text{H}^{\times} \text{Cl}$, электроны связи сильнее притянуты к более электроотрицательному атому, в данном случае к атому хлора $\text{H} \left(\times \text{Cl} \right)$. У атома хлора образуется, как часто говорят, избыток электронной плотности, и он отрицательно заряжен. Водород же, в свою очередь, заряжен положительно. Величины этих зарядов меньше, чем заряд целого электрона, поэтому их обозначают, используя маленькую греческую букву «дельта»:



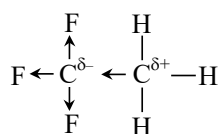
Часто чтобы отличить от целого заряда, такой заряд называют «дробным».

Чем больше разница между значениями электроотрицательности атомов, тем более полярна связь. И наоборот, хотя у метана связи образованы между разными элементами – углеродом и водородом, их электроотрицательности настолько близки (2,5 у C и 2,1 у H), что электронная плотность связей распределена практически равномерно, и эти связи почти неполярны.

Однако электроны могут иногда быть распределены неравномерно, даже если связь образована между одинаковыми атомами. Рассмотрим такую молекулу:



Электроотрицательные атомы фтора «стягивают» на себя электронную плотность с атома углерода (часто это обозначают, рисуя вместо связи стрелочку в сторону более электроотрицательного атома). Следовательно, у атома углерода, связанного с атомами фтора, имеется недостаток электронной плотности, который он восполняет за счет соседнего атома углерода.



Таким образом, пара электронов между двумя атомами углерода в этой молекуле распределена неравномерно и, следовательно, связь полярна.

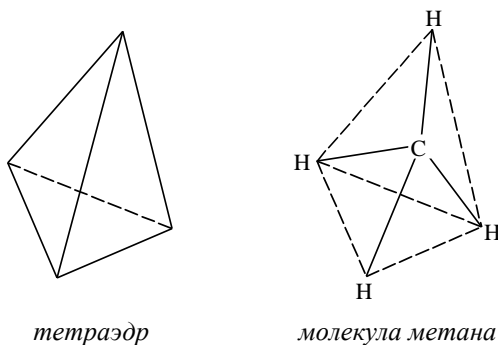
От электронного строения молекул зависят их химические свойства, поэтому анализ распределения зарядов в молекуле и того, как на эти заряды влияют соседние атомы, очень важен для объяснения их химической

активности.

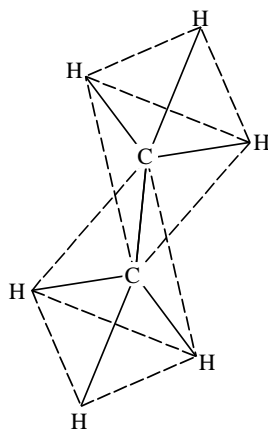
Важными характеристиками ковалентной связи, которые мы будем использовать, изучая органические соединения, являются ее длина и прочность. **Длина связи** – это расстояние между ядрами связанных атомов. Длина большинства ковалентных связей составляет от $1 \cdot 10^{-10}$ до $2 \cdot 10^{-10}$ м. Для сравнения: толщина человеческого волоса приблизительно равна 0,05 мм, что больше длины ковалентной связи в 500 000 раз. Прочность связи – это энергия, которую необходимо затратить, чтобы разорвать эту связь. Обычно приводят данные не для одной связи, а на 1 моль – то есть, сколько потребуется энергии, чтобы разорвать $6,02 \cdot 10^{23}$ связей. Чем эта величина больше – тем связь прочнее. Так, например, энергия связи C-C составляет 347 кДж/моль, а энергия двойной углерод-углеродной связи C=C – 618 кДж/моль, то есть на полный разрыв двойной связи следует затратить больше энергии. Значит, двойная связь значительно прочнее простой.

С помощью структурных формул соединений мы выражаем *порядок* расположения атомов друг относительно друга, но в нарисованных на плоскости формулах не отражается информация о том, как же атомы в молекуле расположены друг относительно друга *в пространстве*. Еще в XIX веке были известны изомеры, существование которых нельзя объяснить, исходя из того, что молекулы плоские. Их открыл в 1844 г. французский химик Луи Пастер. Очень тщательно изучая под микроскопом кристаллы соли винной кислоты, Пастер обратил внимание, что по форме одинакова лишь половина кристаллов, а другая половина выглядит, как их отражение в зеркале. Он вручную разделил эти два вида кристаллов и изучил их свойства. Оказалось, у этих частей различно лишь одно свойство: их растворы обладают способностью вращать плоскополяризованный свет, но один раствор поворачивает плоскость поляризации вправо, а другой на тот же угол, но влево.

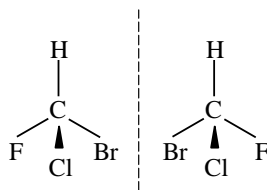
Голландский студент Якоб Хендрик Вант-Гофф в 1874 г. сделал вывод, что атомы в этих молекулах должны быть расположены так, чтобы молекула не имела ни плоскости, ни центра симметрии. Только в этом случае зеркальные изображения не идентичны (так, как правая и левая руки). Плоская молекула всегда будет совпадать со своим собственным изображением. Вант-Гофф сделал предположение, которое значительно позже подтвердилось с помощью физических методов исследования молекул, что молекула метана имеет *тетраэдрическое строение*. То есть она напоминает пакетик из-под молока или сока, в центре которого расположен атом углерода, а в вершинах находятся атомы углерода. Угол между связями в этой молекуле равен $109^{\circ}28'$.



Молекула этана C_2H_6 будет выглядеть, как два тетраэдра, соединенные вершинами:

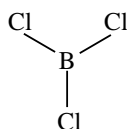


Условие асимметрии будет выполняться, если вокруг тетраэдрического атома углерода расположены четыре разных заместителя, как, например, в молекуле $CHFClBr$. В этом случае, зеркальные отражения не будут совпадать:

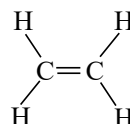
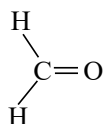
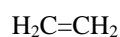


Одна из величайших загадок мироздания – существование зеркальных (оптических) изомеров в живых организмах. Дело в том что, синтезируя органические вещества из неорганических, химики всегда получают смеси зеркальных изомеров. Синтезировать один из двух изомеров из веществ, не содержащих асимметрический атом углерода, ученым не удается. Но, в то же время, в живых организмах все асимметричные вещества находятся *только в одной из двух возможных зеркальных форм*. Как они образовались на Земле, если жизнь возникла случайно? Почему все природные аминокислоты – левовращающие, а углеводы правовращающие? На эти вопросы у человека ответов нет.

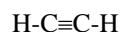
Объяснить тетраэдрическое расположение атомов в молекуле, ее «геометрию», можно, если попытаться представить себе, как наиболее «удобно» расположиться атомам водорода. Не забудьте, что связи образованы отрицательно заряженными электронами. То есть, одноименно заряженные электронные пары будут стремиться расположиться как можно дальше друг от друга. Если атома четыре – то они разойдутся по углам тетраэдра, три - разместятся в плоскости под углом 120° . Так расположатся атомы хлора, например, в молекуле BCl_3 – на наибольшем удалении друг от друга.



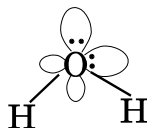
Атом углерода в органических соединениях четырехвалентен. Поэтому, три атома вокруг него могут располагаться только в том случае, если один из этих атомов связан с центральным атомом углерода двойной связью. В этом случае молекула будет треугольником с атомом углерода посередине:



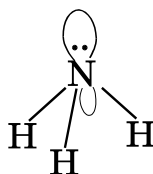
Как же расположатся две связи, максимально не мешая друг другу? Конечно, по одной прямой. Так, например, построены молекула CO_2 и молекула ацетилен.



Но мы знаем, что молекула воды построена уголко, не так, как молекула углекислого газа. Нет ли здесь противоречия? Нет, поскольку у атома кислорода есть еще две не поделенных электронных пары, которым так же, как и электронам связей, надо разместиться в пространстве. То есть, эти четыре пары (две принадлежащие кислороду и две – связям с атомами водорода) будут располагаться в пространстве по фигуре, близкой к тетраэдру.



По той же причине молекула аммиака NH_3 имеет неплоское строение. Она выгнута «зонтиком», в вершине которого расположен атом аммиака, потому что, помимо трех пар электронов, образующих связи азота с атомами водорода, у азота существует еще одна, не поделенная, пара электронов, которой тоже необходимо разместиться в пространстве:



Мы объяснили пространственное расположение атомов в молекуле, исходя из предположения, что образующие и не образующие связи электронные пары стремятся максимально оттолкнуться друг от друга. Это удобная, однако не единственная теория, позволяющая объяснить, почему атомы в молекуле расположены так, а не иначе. Так, в других учебниках вы можете встретить теорию гибридизации атомных орбиталей, позволяющую с других позиций также прийти к объяснению геометрии молекул.

Итак, рассматривая молекулу, мы представляем себе ее как модель собранную из конструктора, состоящего из определенным образом связывающихся между собой деталей – атомов. Каждый атом способен присоединить к себе строго определенное количество других атомов – в зависимости от того, сколько у него имеется валентных электронов. Связь образуется между двумя атомами с помощью двух электронов. Эти связи описываются с помощью таких характеристик, как длина связи, ее прочность, полярность и т. д. Связи эти направлены, то есть расположены под определенными углами друг к другу. Такой подход позволяет объяснить множество экспериментальных фактов в мире химии, он очень удобен, химики им очень широко пользуются, будем им пользоваться и мы.

Но, при этом надо помнить, что это *всего лишь одно из описаний строения молекулы, удобная модель*, но никак не истина. Представления человека об окружающем мире постоянно развиваются, накапливаются факты, не объясняющиеся теорией, которая еще несколько десятилетий назад могла казаться единственно

верной. Люди придумывают более глубоко, более полно описывающие мир теории, и так будет до тех пор, пока развивается наука.

На самом деле, правильнее рассматривать молекулу не как систему, в которой электронные пары связи принадлежат отдельным атомам, а как систему, у которой все электроны являются общими для всех атомов. И такой подход – с позиций квантовой механики – действительно позволяет объяснить многие труднообъяснимые с точки зрения привычной модели факты. Но, чтобы сделать квантово-механические расчеты даже для такой простой молекулы, как метан, нужна мощная вычислительная машина. Поэтому приближенные теории, хорошо объясняющие многие (но не все!) факты, еще долго будут служить науке.