

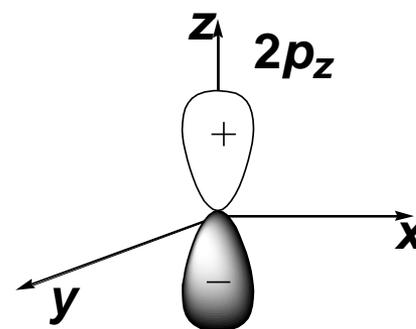
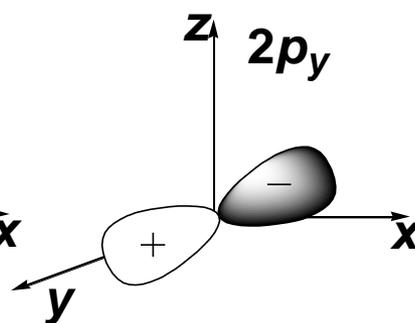
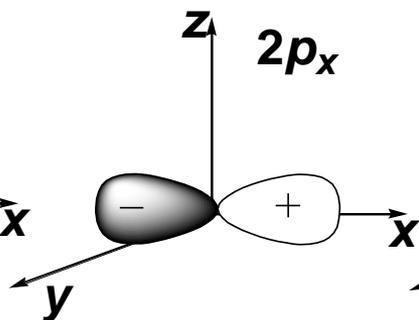
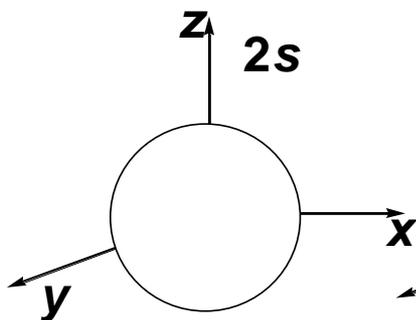
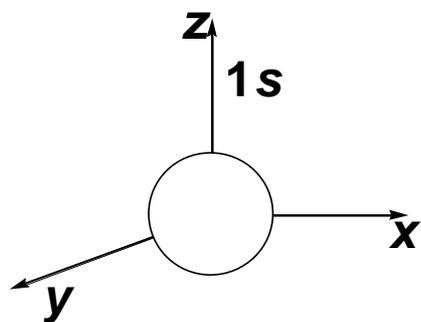
# **ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ**

***Классические представления о  
природе химической связи. Способы  
образования и разрыва  
ковалентной связи.***

- **Химическая связь** – совокупность сил, удерживающих два и более атома в многоатомной системе.
- Органическим соединениям присущи **ковалентные связи**. Природа ковалентной связи в настоящее время интерпретируется в рамках двух подходов. В основе первого лежит представление о локализованных связях (правило электронных октетов Г. Льюиса) и электронных эффектах. Второй подход основывается на квантово-химическом представлении о природе ковалентной связи.

- После возникновения квантовой механики стало возможным более полное понимание природы химической связи. В соответствии с квантово-механическими представлениями, электроны в атомах находятся на **атомных орбиталях (АО)**.
- Под **атомной орбиталью** понимают наиболее вероятную область нахождения электрона в атоме. В физическом понимании каждая АО представляет собой волновую функцию и описывается собственным набором квантовых чисел. Атом каждого элемента обладает орбиталями определенного типа и числа.

# Условные графические представления орбиталей атомов элементов 2 периода



Представленные изображения АО не меняются в зависимости от заполнения их электронами

# Заполнение электронами орбиталей некоторых атомов 1 и 2 периодов

Элемент	Электронная конфигурация атома	Число орбиталей валентного слоя	Число валентных электронов
Н	$1s^1$	1	1
С	$1s^2 2s^2 2p^2$	4	4
Н	$1s^2 2s^2 2p^3$	4	5
О	$1s^2 2s^2 2p^4$	4	6

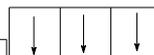
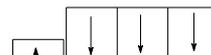
**Углерод** в органических соединениях проявляет валентность 4, так как при возбуждении изменяется его электронная конфигурация:



1 энергетический уровень



2 энергетический уровень



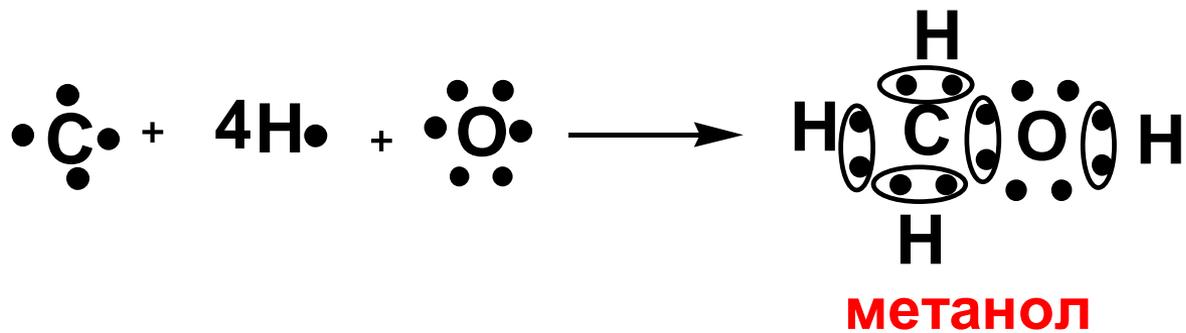
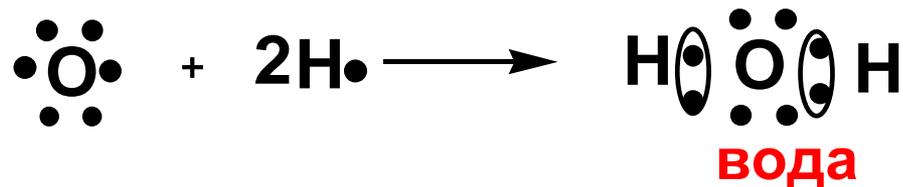
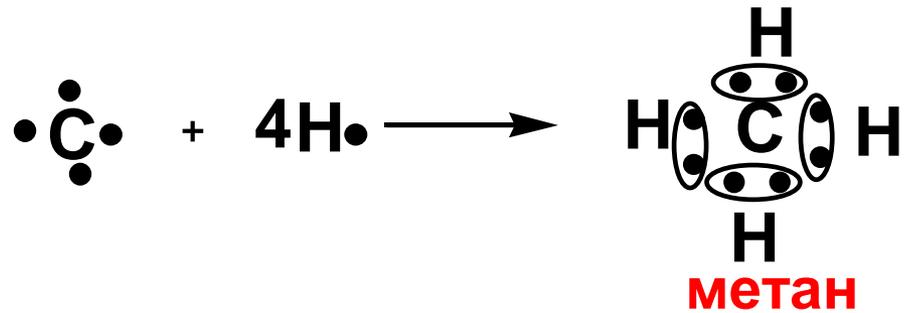
Г. Льюис и В. Коссель в 1916 г. предложили два главных типа химической связи:

1) **ионная (электровалентная) связь**, образующаяся за счет переноса одного или более электронов от одного атома к другому с образованием ионов;

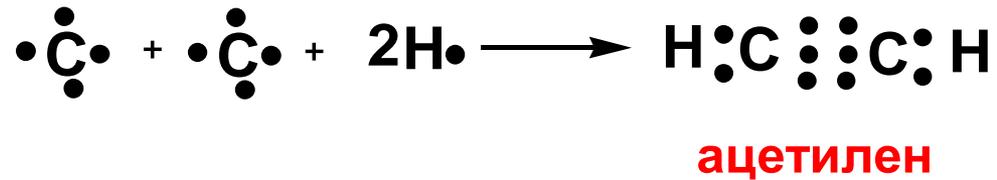
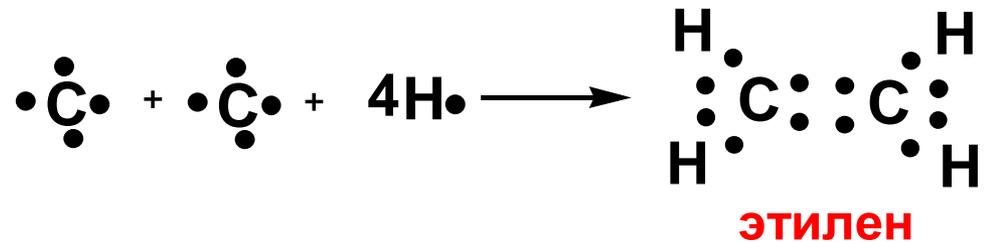
2) **ковалентная связь**, которая осуществляется за счет обобщенных электронных пар.

Предполагалось, что при образовании ковалентной связи каждый атом вносит по одному электрону. Было сформулировано **правило октетов**, согласно которому каждый атом стремится к заполнению вокруг себя устойчивой оболочки инертного газа. Для атома Н такая оболочка содержит 2 электрона, для С – 8 электронов. В формулах Льюиса каждый электрон изображается точкой.

## формулы Льюиса



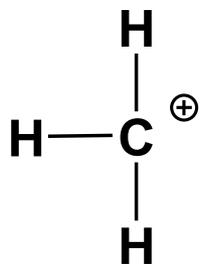
В образовании **двойных** связей участвуют **четыре**,  
а **тройных** – **шесть** электронов.



Формулы Льюиса помогают легко посчитать заряды ( $Z$ ) на атомах с помощью правила:

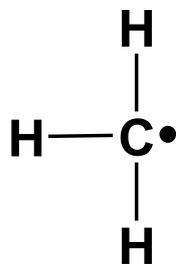
$$Z = G - N - B,$$

где  $G$  – число валентных электронов,  $N$  – число свободных электронов,  $B$  – число двухэлектронных связей.



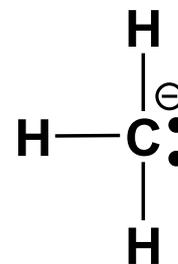
метил-катион

$$Z_C = 4 - 0 - 3 = +1$$



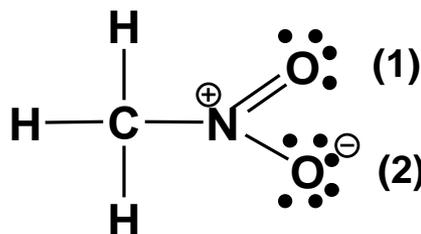
метил-радикал

$$Z_C = 4 - 1 - 3 = 0$$



метил-анион

$$Z_C = 4 - 2 - 3 = -1$$



нитрометан

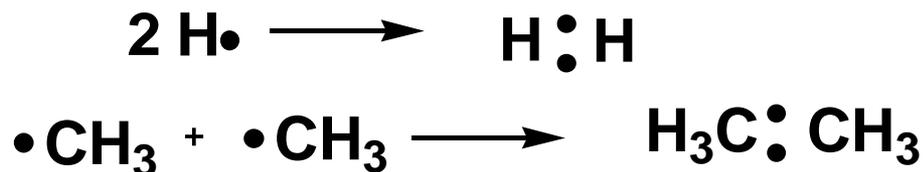
$$Z_C = 4 - 0 - 4 = 0 \quad Z_{O(1)} = 6 - 4 - 2 = 0$$

$$Z_N = 5 - 0 - 4 = +1 \quad Z_{O(2)} = 6 - 6 - 1 = -1$$

Процесс образования ковалентной связи обуславливают возможностью **перекрывания** АО. Локализация электронов в области перекрывания АО приводит к **энергетической стабилизации системы** двух атомов по сравнению с их состоянием в изолированном виде.

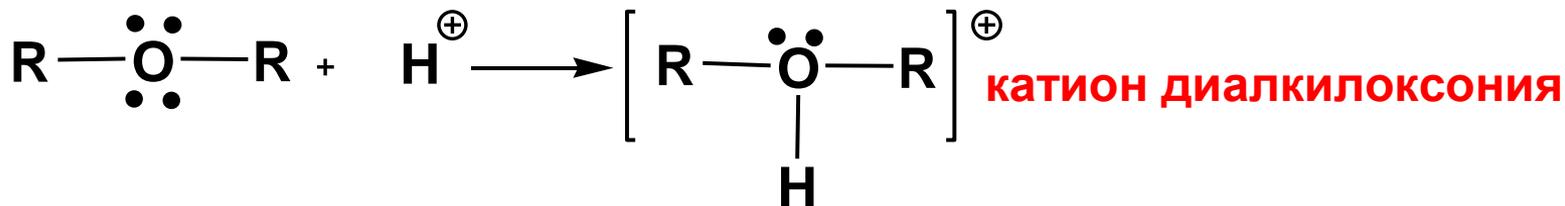
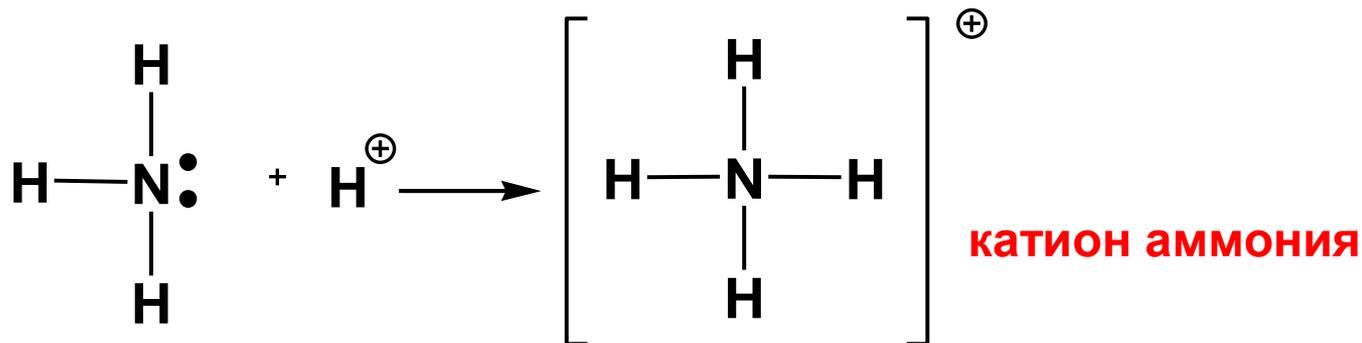
Два способа образования двухэлектронной ковалентной связи:

- 1) **Коллигация** – каждый атом, участвующий в образовании связи, вносит один электрон на образование общей электронной пары:

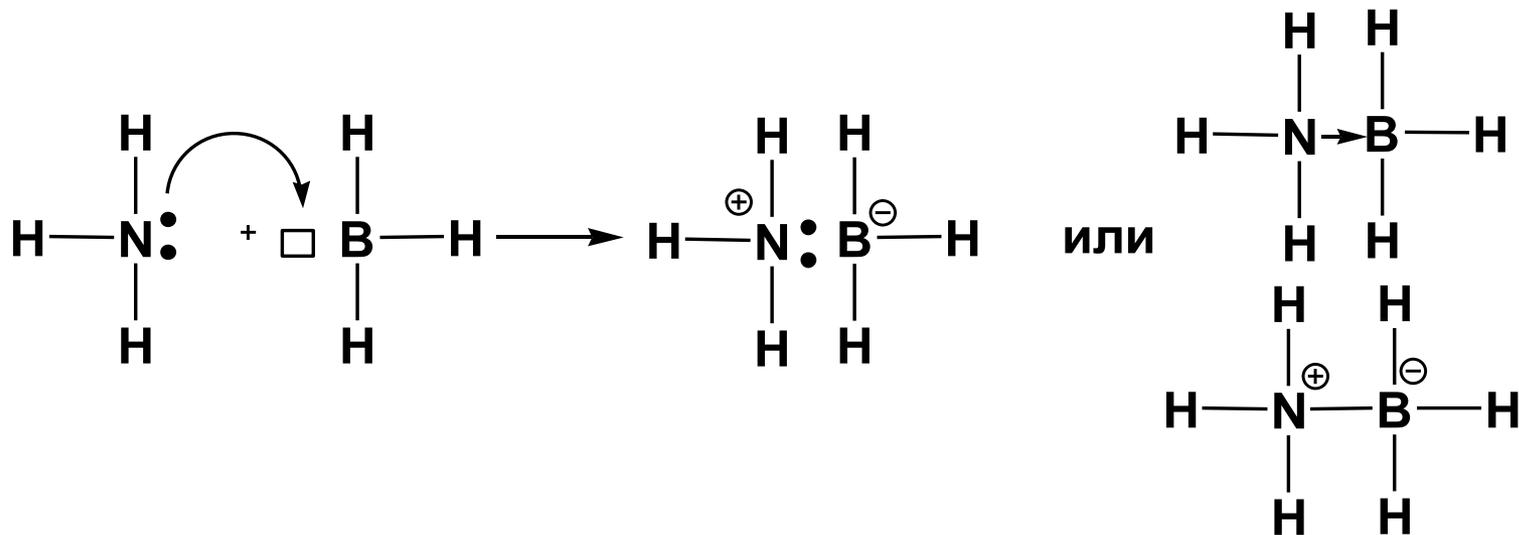


**2) Координация** – образование *донорно-акцепторной связи* за счет пары электронов одного атома. Ее образование может происходить двумя путями:

а) передача электронной пары от донора катиону, возникающая при этом частица имеет положительный заряд:



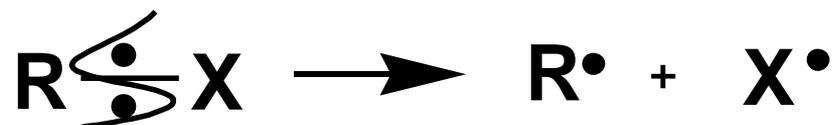
б) передача электронной пары от донора акцептору на вакантную орбиталь:



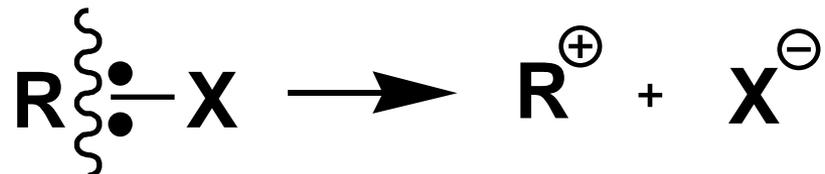
Если образование донорно-акцепторной связи сопровождается возникновением на соседних связывающихся атомах противоположных зарядов, то такие связи называют *семиполярными* связями. Для их обозначения применяют черточки с зарядами или однонаправленные (от донора к акцептору) стрелки.

## Разрыв химической связи может осуществляться по двум механизмам:

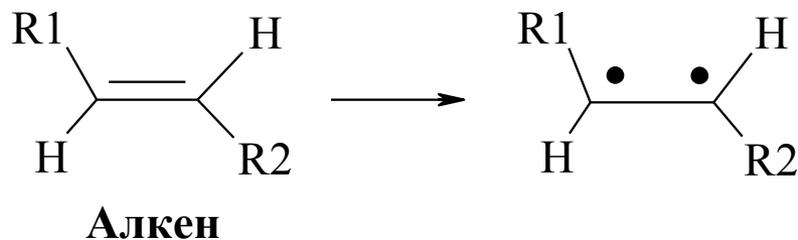
1) **Гомолитический разрыв** - у каждого из ранее связанных атомов остается по одному электрону. При этом образуются радикалы:



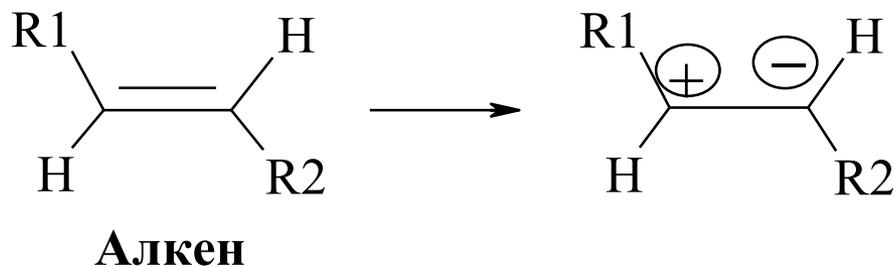
2) **Гетероциклический разрыв** приводит к образованию двух противоположно заряженных ионов, электронная пара сохраняется при разрыве связи при одном, как правило, более электроотрицательном атоме:



3) **Гомолитический разрыв в алкенах**- на каждом из атомов появляется по одному электрону.



4) **Гетероциклический разрыв в алкенах**- приводит к появлению на атомах двух противоположно заряженных ионов



## **2. Локализованные ковалентные связи. Квантово-механические представления о химической связи. Методы МО и ВС**

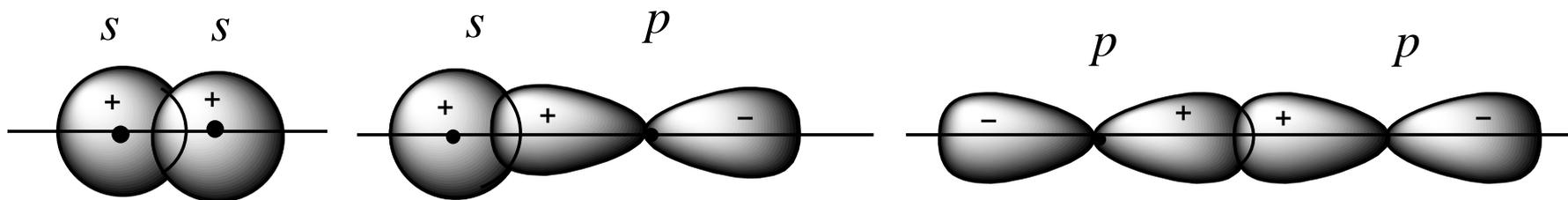
**Локализованные связи** (двухцентровые связи) – это связи, образованные при перекрывании двух атомных орбиталей (АО).

Для органических соединений характерны  **$\sigma$ - и  $\pi$ -связи**.

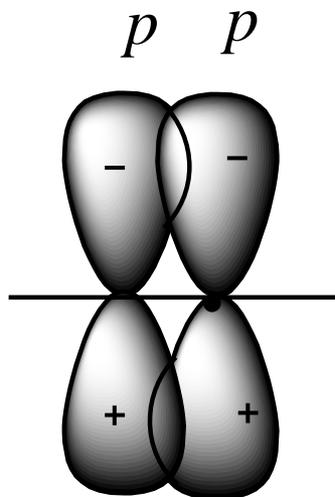
Ковалентная связь образуется в результате перекрывания двух АО с образованием молекулярной орбитали, занимаемой двумя электронами. Для понимания ковалентной связи Л. Полинг ввел понятия **направленности валентности и гибридизации орбиталей**.

Связь атомов, согласно понятию направленной валентности, образуется в направлении, гарантирующем максимальное перекрывание АО, так как в этом случае обеспечивается минимум энергии системы.

**$\sigma$ -Связь** образуется в результате осевого перекрывания АО или перекрывания по линии, соединяющей центры связываемых атомов.



**$\pi$ -Связь – это связь, образованная при боковом перекрывании негибридизованных  $p$ -АО с максимальным перекрыванием над и под плоскостью  $\sigma$ -связей.**



**$\pi$ -Связь менее прочна, чем  $\sigma$ -связь, и ее электроны могут легче отрываться от атома.**

**Если два атома связаны одинарной связью, то эта связь всегда  $\sigma$ -связь. При образовании двойной или тройной связи между двумя атомами первой образуется  $\sigma$ -связь, затем –  $\pi$ -связи.**

## Теория гибридизации

Согласно понятию *гибридизации*, под которым понимают **смещение валентных орбиталей и выравние их по форме и энергии**, четыре валентные орбитали атома

$C 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$  могут быть заменены

набором из определенного числа *эквивалентных гибридных орбиталей*.

В зависимости от комбинации гибридных и негибридизованных орбиталей атом C может находиться в состоянии  $sp^3$ -,  $sp^2$ - или  $sp$ -гибридизации.

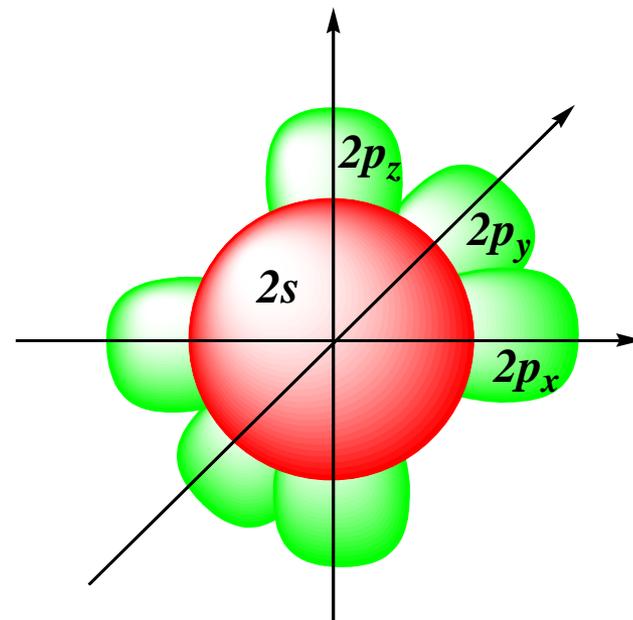
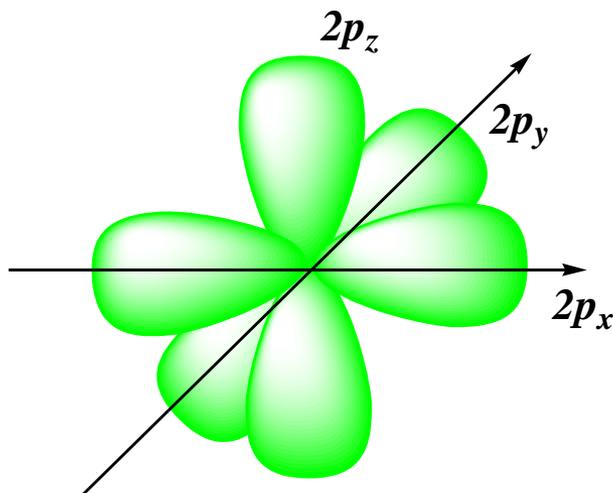
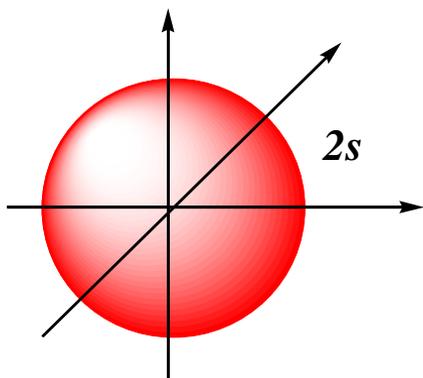
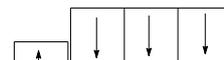
# Электронная конфигурация атома углерода



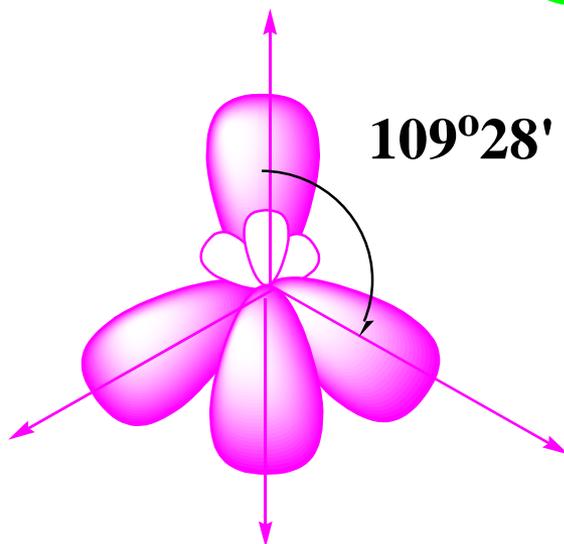
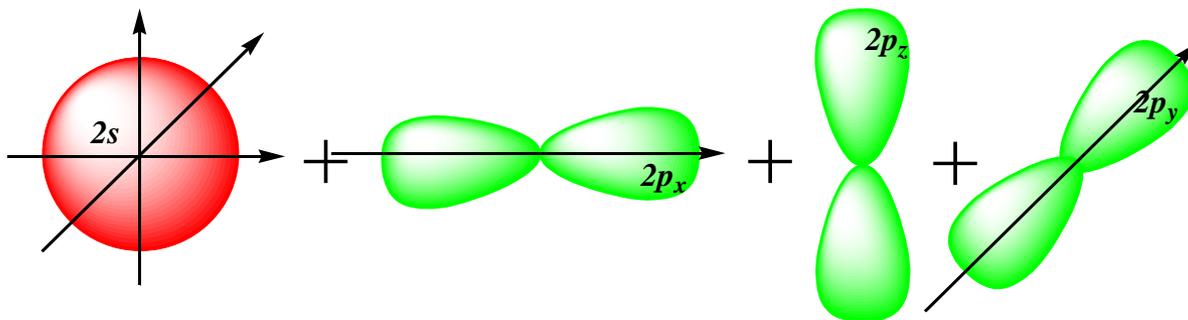
1 энергетический уровень



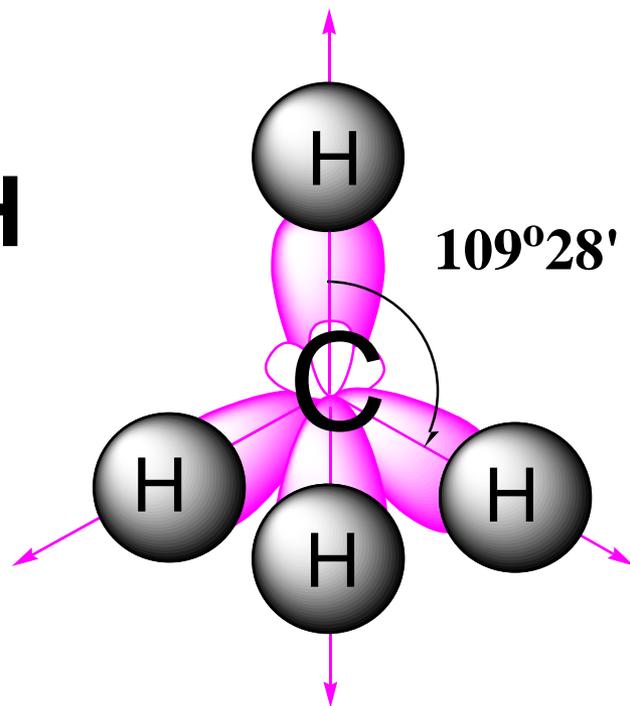
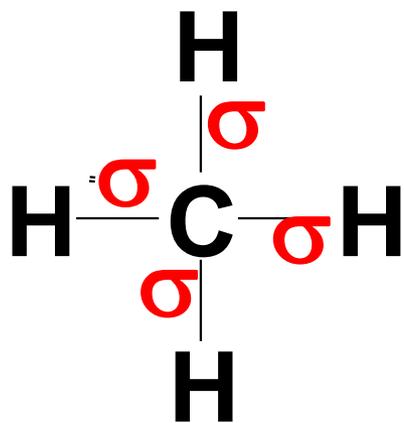
2 энергетический уровень



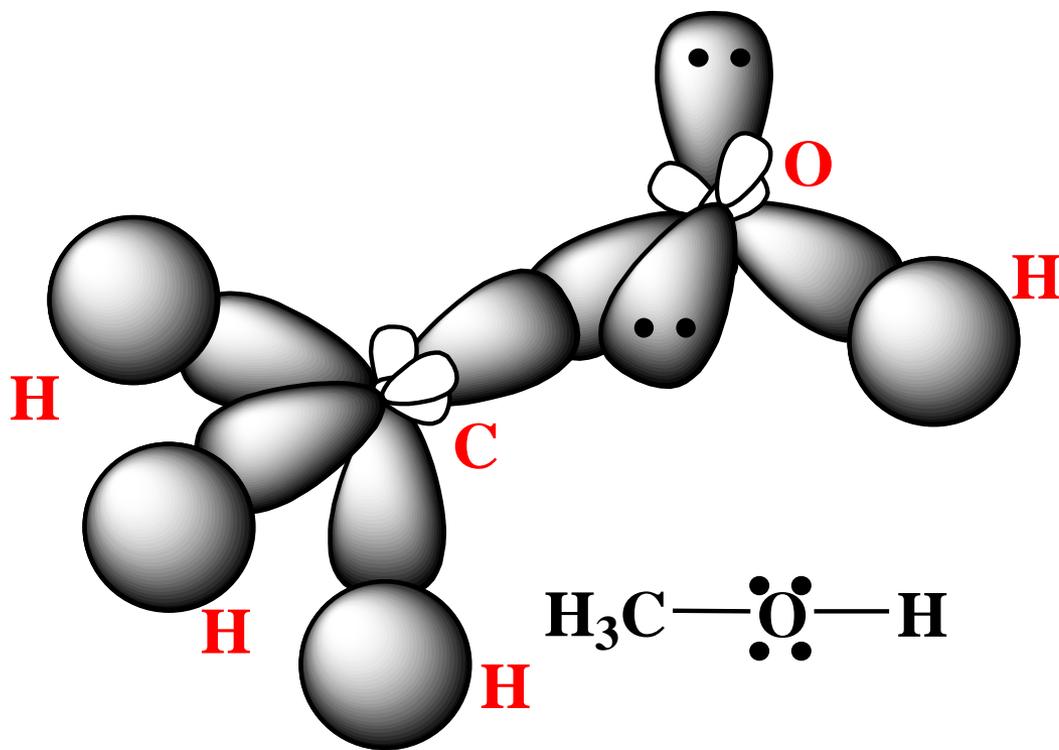
Если атом С образует 4  $\sigma$  - связи, то эти связи равноценны,  
В их образовании участвуют равноценные орбитали атома С.  
Эти орбитали образуются при смешении (гибридизации)  
атомных орбиталей атома С.



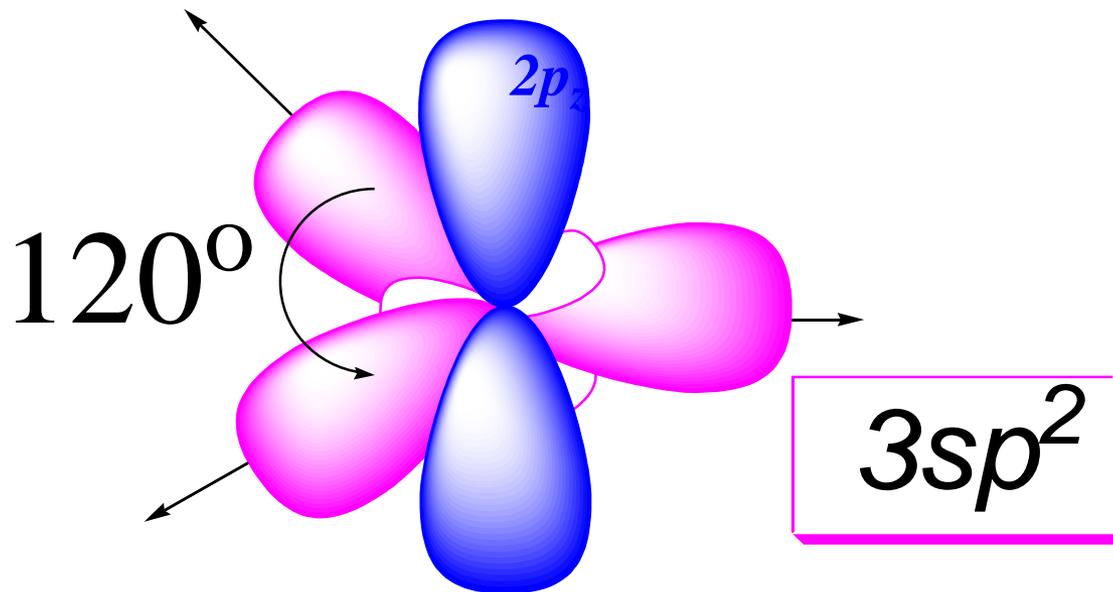
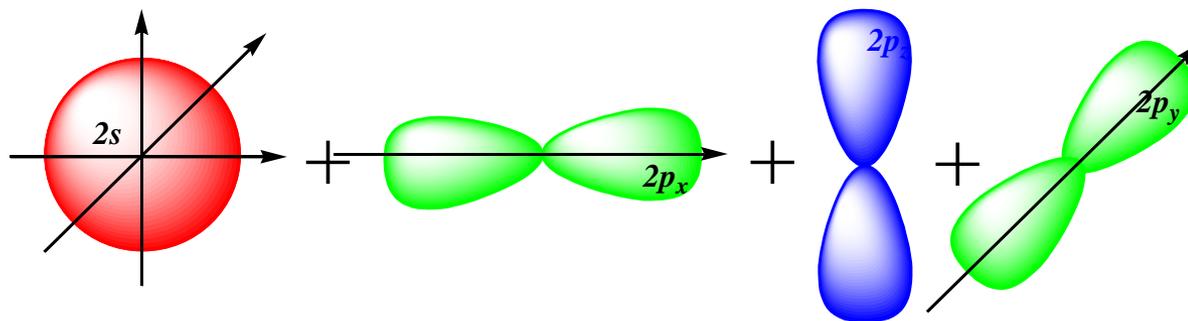
Электронная формула молекулы метана:  
Гибридное состояние атома С в метане  $sp^3$ :



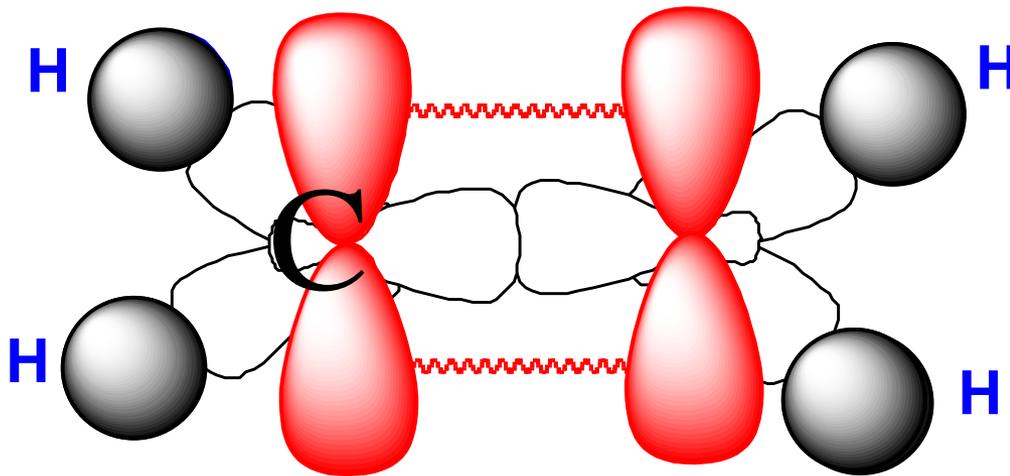
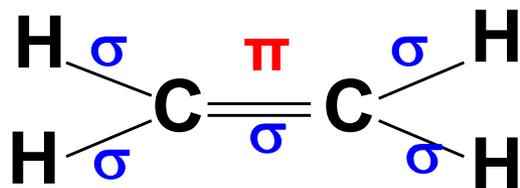
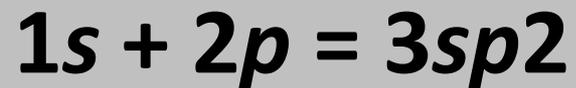
Атомы N, O и другие гетероатомы, подобно атомам C, могут использовать  $sp^3$ -гибридные орбитали для образования прочных  $\sigma$ -связей. Так, для описания химических связей в метиловом спирте можно применить представление об  $sp^3$ -гибридизации не только атома C, но и атома O:



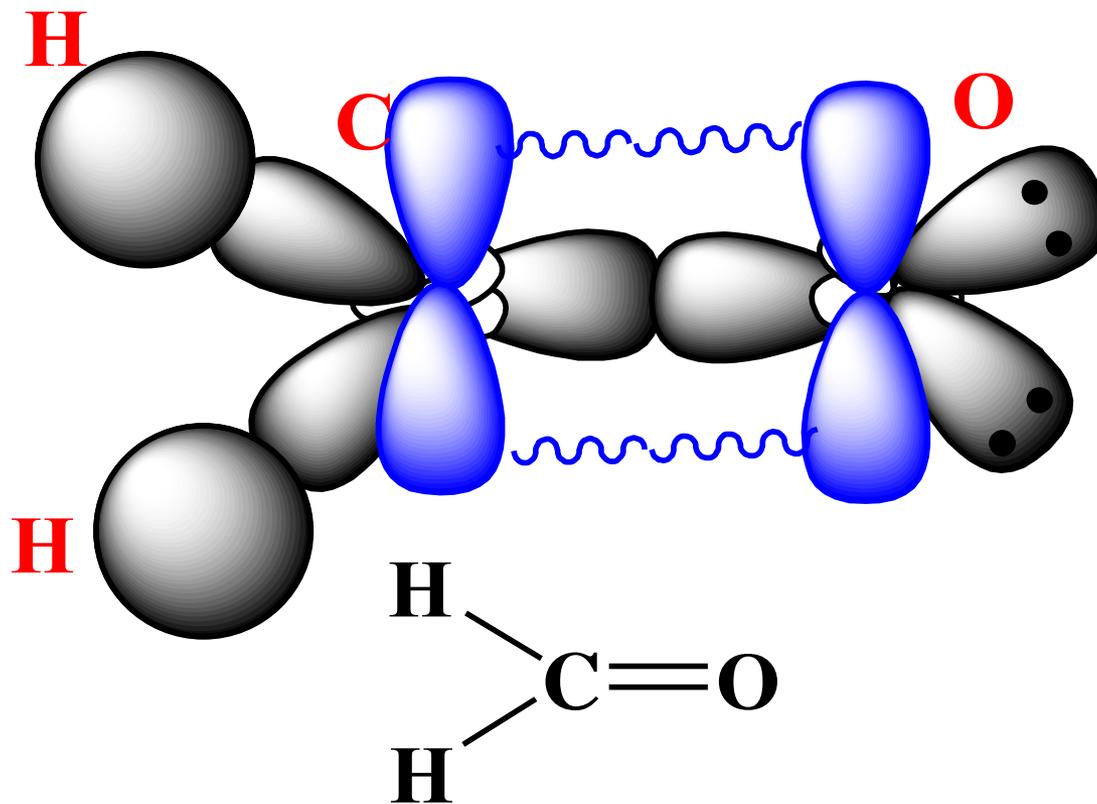
$$1s + 2p = 3sp^2$$



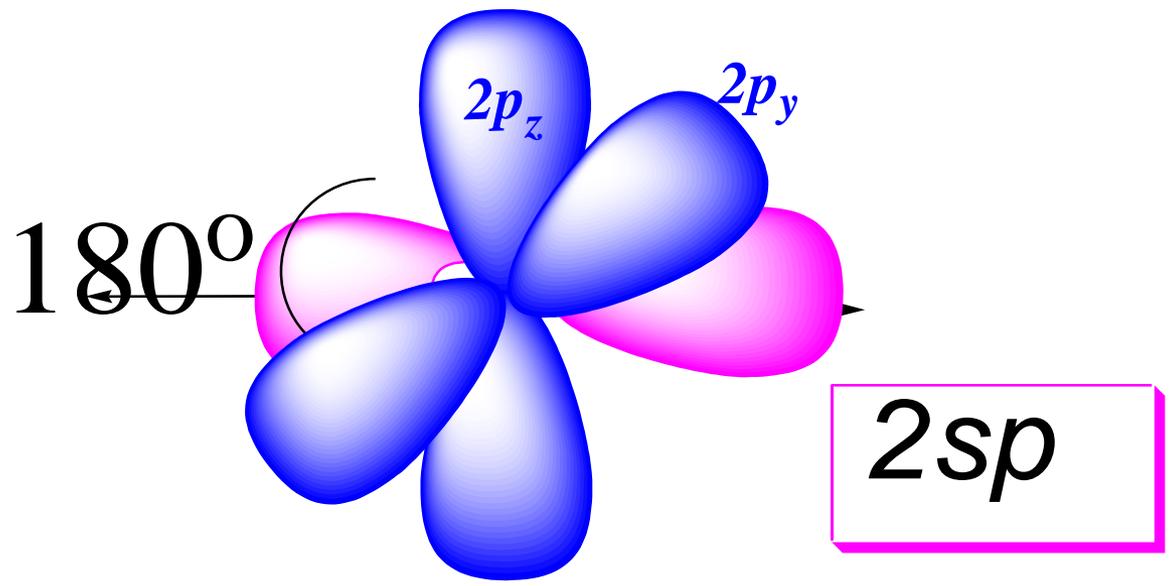
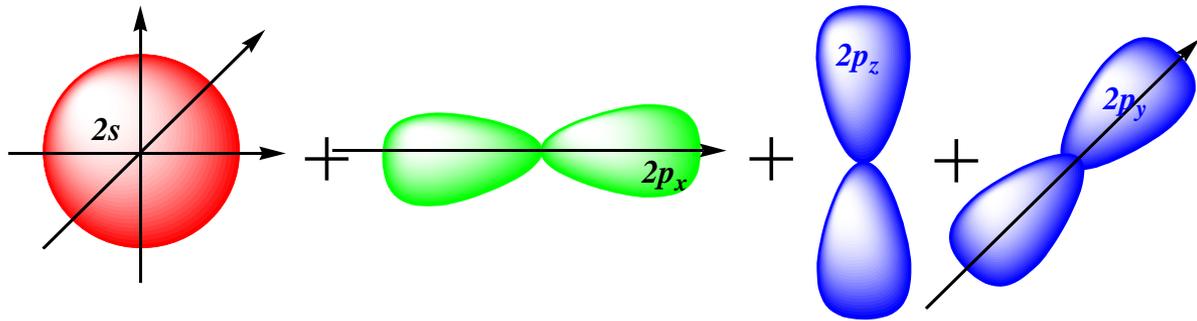
# Электронная формула молекулы этилена:



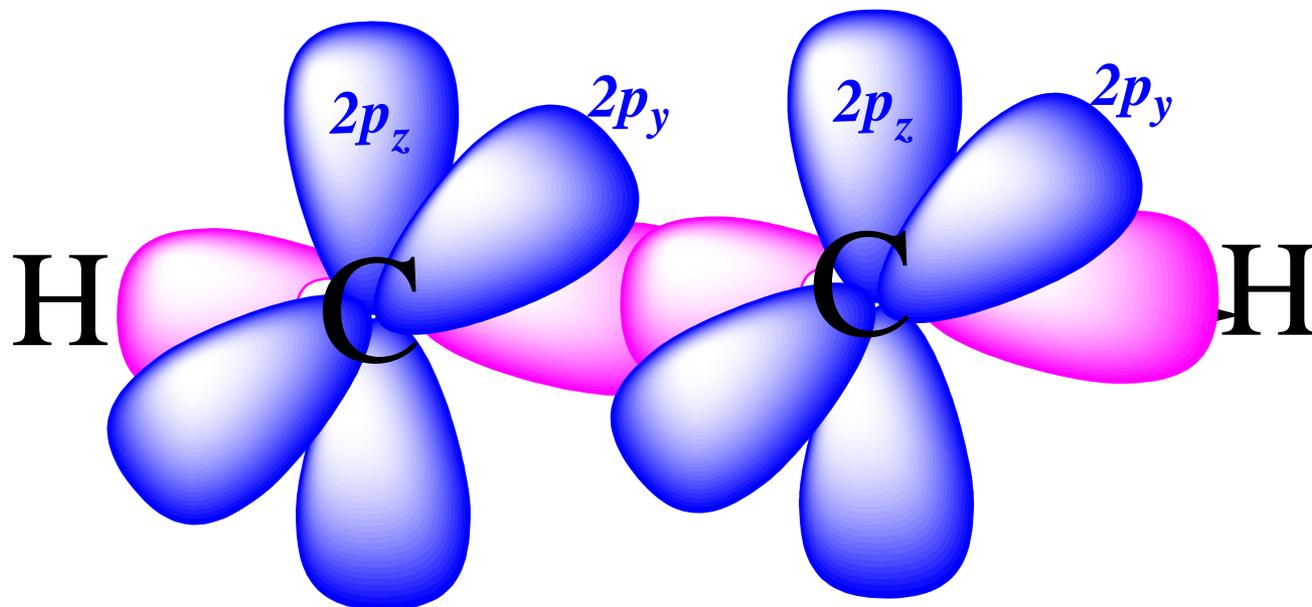
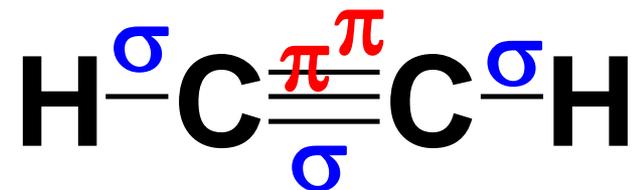
Представления об  $sp^2$ -гибридизации  
применяют и для атомов N, O, галогенов.



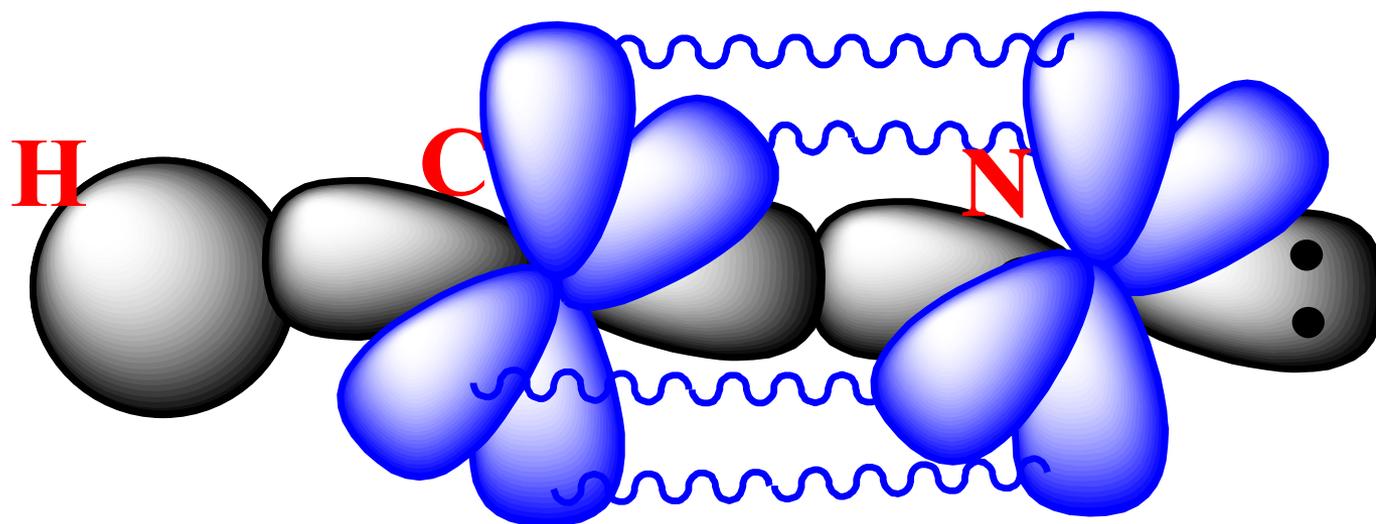
$$1s + 1p = 2sp$$



Электронная формула молекулы ацетилена  
Гибридное состояние атома С в этилене  $sp$ :



Представление об *sp*-гибридизации используется также при описании связи  $C\equiv N$ . Неподеленная пара электронов атома N расположена на *sp*-гибридной орбитали.



**Электроотрицательность С зависит от его гибридного  
состояния:**

**$sp^3 - 2,51$**

**$sp^2 - 2,59$**

**$sp - 2,75$**

- В основе теории хим. связи лежит волновая теория – квантовая механика. Движение электрона описывается волновой функцией. Уравнение Шредингера описывает волновую природу атома.

Краткая форма уравнения Шредингера:

$$\hat{H} \psi = E \psi$$

$\hat{H}$  - оператор Гамильтона.

$E$ -собственная энергия системы.

$\Psi$ -волновая функция электрона

- **Точное решение уравнения Шредингера возможно только для простейших систем: для H и H<sub>2</sub><sup>+</sup>.**

**Для более сложных систем возможны только приближенные решения.**

Для описания химической связи с позиций ее электронной природы в настоящее время используется 2 метода: **метод валентных связей (ВС)** и **метод молекулярных орбиталей (МО)**.

**Метод ВС** строится на предположении, что электроны находятся на АО, а связывание происходит за счет перекрывания АО, вследствие чего атомы постоянно обмениваются электронами. В этом методе учитываются все возможные варианты распределения двух электронов по двум АО и рассчитывается электронная конфигурация, которая соответствует минимальной энергии данной системы.

**Второй подход к описанию ковалентной связи— это теория молекулярных орбиталей (МО).**

**Эта теория также предполагает перекрывание АО. Но согласно этому подходу каждая обобществленная пара электронов не локализована в конкретной связи, а принадлежит всей молекуле и находится на молекулярных орбиталях. Для расчета МО широко применяют квантово-механический подход, использующий принцип линейной комбинации АО (МО ЛКАО).**

**В результате перекрывания любого числа АО возникает равное число МО: при перекрывании двух АО (по одной от каждого из связывающихся атомов), возникает две МО.**

**При образовании молекулы метана происходит перекрывание четырех АО атома С и четырех АО четырех атомов Н (по одной от каждого), т. е. восьми АО с образованием восьми МО.**

По методу МО ЛКАО для двухатомной молекулы получают две МО с различными энергиями. МО, обладающая меньшей энергией по сравнению с исходным состоянием, называется **связывающей**. Связывающая орбиталь  $\Psi$  представляет комбинацию сложения волновых функций:

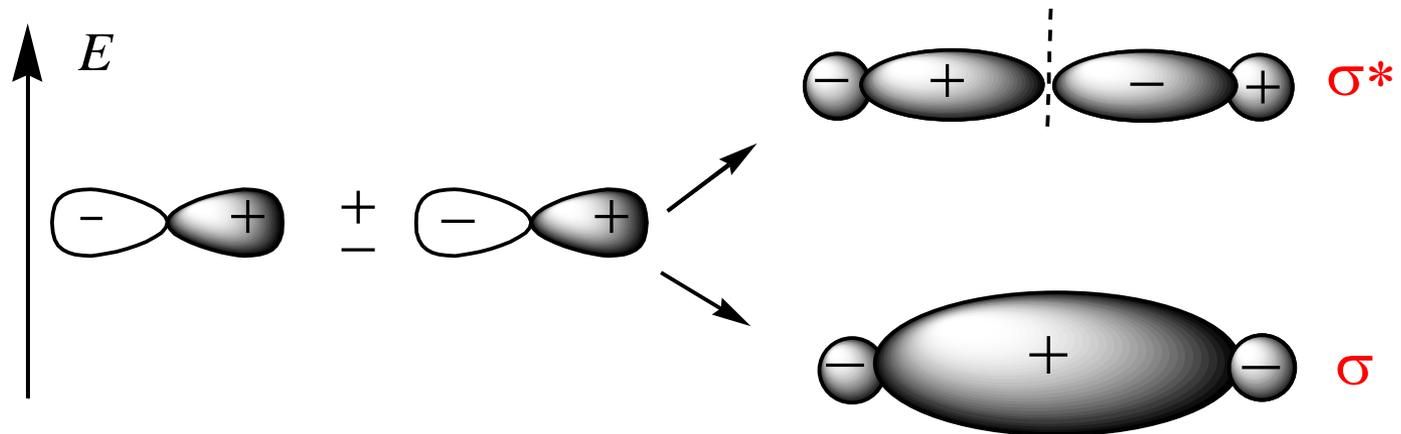
$$\Psi = \psi_1 + \psi_2.$$

МО, обладающая более высокой энергией по сравнению с исходным состоянием, называется **разрыхляющей (антисвязывающей)**:

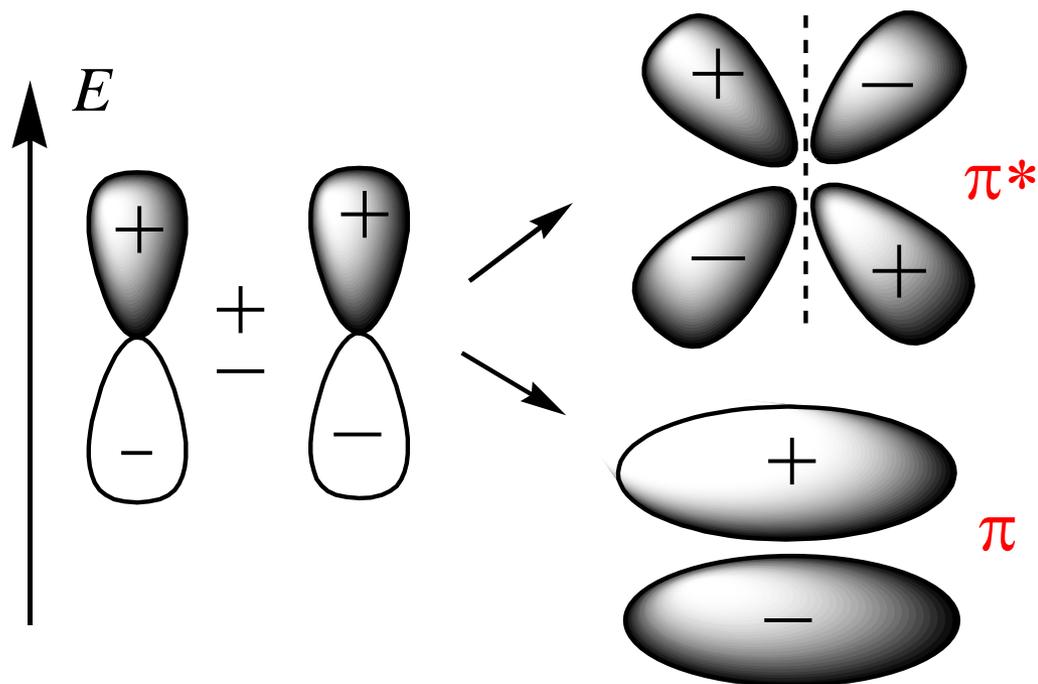
$$\Psi^* = \psi_1 - \psi_2.$$

Рассмотрим образование МО при перекрывании двух  $p$ -АО

Образование  $\sigma$ -МО (а) при перекрывании двух  $p$ -АО



# Образование $\pi$ –МО (б) при перекрывании двух $p$ -АО



## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СВЯЗЫВАЮЩИХ И РАЗРЫХЛЯЮЩИХ МО

$\Psi_s$ связывающие МО	$\Psi_{as}$ разрыхляющие МО
<p>1. Получается сложением АО <math>\Psi_s = \Psi_1 + \Psi_2</math></p> <p>2. Имеет энергию более низкую, чем каждая из исходных АО: <math>E_s = \alpha + \beta</math></p> <p>3. Заполнение <math>\Psi_s</math> электронами приводит к образованию химической связи между атомами.</p>	<p>1. Получается вычитанием АО <math>\Psi_{as} = \Psi_1 - \Psi_2</math></p> <p>2. Имеет энергию более высокую, чем каждая из исходных АО: <math>E_s = \alpha - \beta</math></p> <p>3. Заполнение <math>\Psi_{as}</math> электронами приводит к ослаблению (разрыхлению) химической связи и повышению энергии системы.</p>

**Кроме связывающих и разрыхляющих, существуют несвязывающие МО ( $n$ -МО), на которых располагаются *неподеленные электронные пары гетероатомов.***

**По энергии они находятся между связывающими и разрыхляющими МО.**

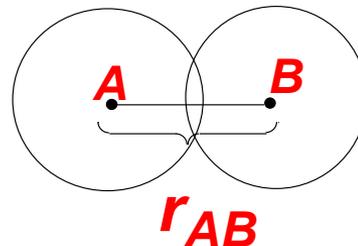
### 3. Параметры ковалентной связи. Водородные связи

Ковалентная связь характеризуется: **длиной, энергией, полярностью, поляризуемостью и направленностью.**

3.1. **Длина связи** – равновесное расстояние между центрами ядер атомов, образующих связь. (рентгеноструктурный анализ, электронография).

Половина длины ковалентной связи между одинаковыми атомами в молекуле называется **ковалентным радиусом.**

В общем случае длина связи равна сумме ковалентных радиусов атомов, составляющих связь.



Длины связей с участием атома С зависят от его состояния гибридизации. Одинарные С–С связи *имеют тенденцию к уменьшению длины с увеличением доли s-характера гибридной орбитали*. Так, длины  $\sigma$ -связи изменяются:

$\text{C } sp^3 - \text{C } sp^3 - 0,154 \text{ нм};$

$\text{C } sp^3 - \text{C } sp^2 - 0,150 \text{ нм};$

$\text{C } sp^3 - \text{C } sp - 0,146 \text{ нм}.$

## Длина, энергия, полярность, поляризуемость некоторых ковалентных связей

Связь	Длина, нм	Энергия, кДж/моль	Дипольный момент, Д	Молекуляр ная рефракция
C-H	0,109	415	0,4	1,7
C-C	0,154	348	0	1,3
C=C	0,133	620	0	4,2
C≡C	0,120	810	0	6,2
C-O	0,143	340	0,7	1,5
C=O	0,121	710	2,4	3,3
O-H	0,096	465	1,5	1,7

**3.2. Энергия связи** – энергия, которая затрачивается на разрыв химической связи (или выделяется при ее образовании). Энергия, необходимая для гомолитического разрыва отдельной связи на составляющие связи называется **энергией диссоциации ( $E_d$ )**. Она равна энергии образования связи. Энергия служит мерой прочности связи: при больших значениях энергии связь более устойчива. Энергию связи определяют экспериментально (методом теплового равновесия, методом электронного удара, фотоионизацией).

Двойные связи прочнее, чем соответствующие одинарные связи, но прочность их не вдвое больше. Это означает, что  **$\sigma$ -связь прочнее  $\pi$ -связи.**

Энергии связи могут заметно изменяться в зависимости от факторов, связанных со структурой молекулы. Так, энергия связи C–H для первичного, вторичного и третичного атомов углерода не одинакова и уменьшается при переходе от первичного к третичному.

Средняя энергия связи ( $E_c$ ) – приближенная усредненная величина, получаемая расчетным путем на основе допущения, что все связи данного типа в молекуле обладают одинаковой прочностью.

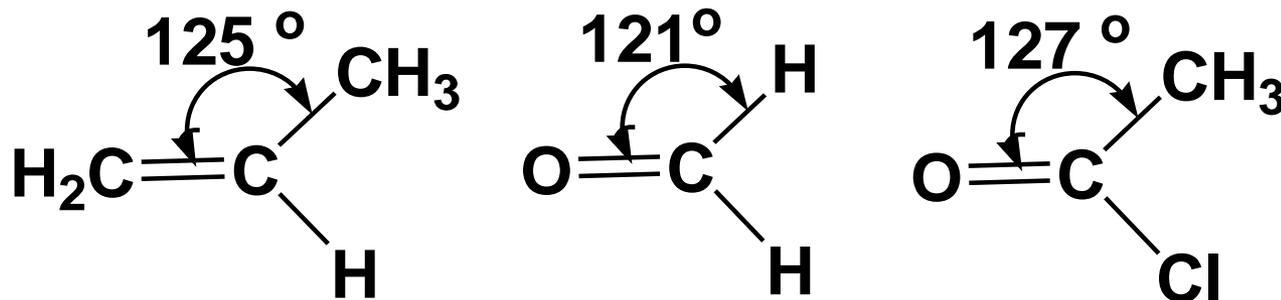
Для оценки стабильности молекулы используются также:

**$\Delta H_a$  – теплота образования соединений из атомов.** Это сумма энергий, выделяющихся при образовании всех связей молекулы, которая характеризует термодинамическую устойчивость молекулы. Чем больше  $\Delta H_a$ , тем устойчивее молекула.

**$\Delta H_c$  – теплота сгорания соединения.** Чем меньше  $\Delta H_c$ , тем устойчивее молекула, т. е. меньше тепла выделяется при сгорании вещества и меньшим запасом внутренней энергии оно обладает.

### 3.3. Направленность химической связи

определяется гибридным состоянием атомов, участвующих в ее образовании. Углы между двумя связями, имеющими общий атом, называются *валентными углами*. Эти углы в органических соединениях должны соответствовать состоянию гибридизации атома углерода. Такое соответствие для  $sp^3$ -гибридного атома С соблюдается при одинаковых заместителях. В большинстве же случаев эти углы отличаются от идеальных значений.



**3.4. Полярность связи** – асимметрия распределения электронной плотности между атомами вследствие различия их в электроотрицательности. Если атомы, образующие ковалентную связь, равноценны, то пара электронов связи в равной степени принадлежат обоим атомам. Большинство же ковалентных связей образовано неодинаковыми или неравноценными атомами, что приводит к смещению электронной плотности в сторону одного из двух атомов.

**Чем больше электроотрицательность атомов элемента, тем сильнее притяжение между ядром и внешними электронами .**

## **Шкала электроотрицательности по Полингу**

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

**Разность электроотрицательностей (РЭО)  
связанных атомов разных элементов служит мерой  
полярности связи между ними:**

**Основные типы  
химических связей**

**Ионная связь**  
 $РЭО > 2$

**Ковалентная связь**  
 $РЭО < 2$

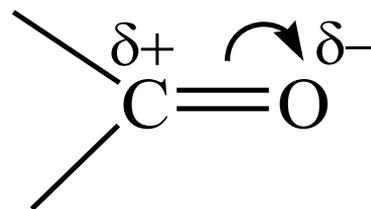
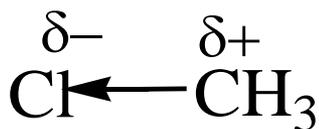
**Неполярная  
ковалентная  
связь**  
 $РЭО = 0$

**Слабополярная  
ковалентная  
связь**  
 $РЭО < 0,5$

**Полярная  
ковалентная  
связь**  
 $2 > РЭО > 0,5$

Ковалентные связи С–С являются **неполярными**. Кроме них как неполярные рассматривают также связи С–Н в углеводородах, хотя последние следует рассматривать как малополярные (РЭО для связи С–Н  $2,5_{(C)} - 2,1_{(H)} = 0,4$ ; дипольный момент  $0,2 D$ ).

Связи, образованные разными по электроотрицательности атомами, будут **полярными**. Для обозначения полярности связи используют символы:



**Направление смещения электронов некоторых связей C–X:**



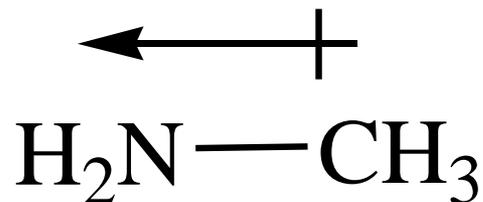
**Неравномерное распределение электронной плотности полярной ковалентной связи создает разделение зарядов, характеризующееся *дипольным моментом  $\mu$* , который выражается в дебаях - D ( $1 \text{ D} = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$ ).**

**Дебай, Петер Йозеф Вильгельм (1884—1966) — голландский физик и физикохимик, лауреат Нобелевской премии по химии**

**Дипольный момент  $\mu$  представляет функцию длины связи ( $r$ ) и заряда ( $q$ ) на связанных атомах:**

$$\mu = q \cdot r .$$

**Дипольный момент – векторная величина, которая имеет направление от (+) к (-) и изображается знаком  $\rightarrow$  над связью. Для связи C–N в молекуле метиламина  $\mu=0,45$ :**



Суммарный дипольный момент молекулы определяют экспериментально, при этом дипольный момент отдельной связи можно непосредственно измерить только для двухатомных молекул. Молекула более сложного состава рассматривается как система диполей отдельных связей, векторная сумма которых составляет суммарный дипольный момент молекулы.

**3.5. Поляризуемость связи** – способность изменять свою полярность под действием внешнего поля (как правило, реагента).

Поляризуемость связей в молекуле оценивают величиной молекулярной рефракции ( $MR_D$ , см<sup>3</sup>), определяемой экспериментально на основании таких физических констант органических соединений, как показатель преломления  $n_D^{20}$  и плотность  $d$ .

$$MR_D = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

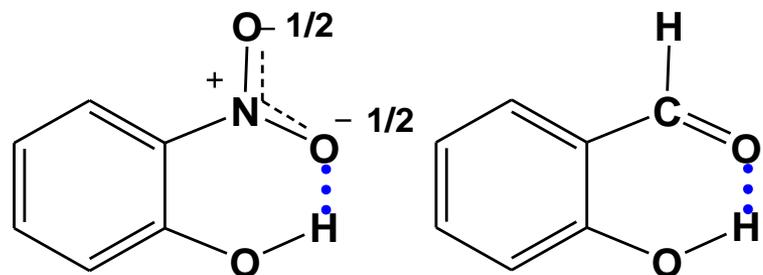
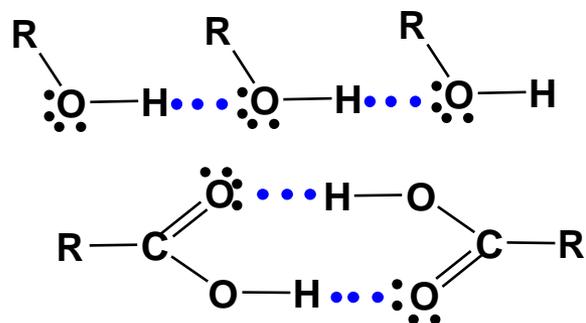
$MR_D$  является суммой атомных рефракций ( $AR$ ) или рефракцией связей ( $R$ ), (измеряется в  $\text{см}^3$ ). Значения  $AR$  сведены в справочные таблицы и могут использоваться для расчета  $MR_D$ :

$$MR_D = \sum AR.$$

**Поляризуемость связи растет с увеличением размеров атомов (электронных оболочек), образующих связь.**

## Водородные связи

Атом водорода, связанный с сильно электроотрицательным атомом (F, O, N, Cl), может взаимодействовать с неподеленной электронной парой другого сильно электроотрицательного атома другой или этой же молекулы с образованием дополнительной слабой связи, называемой **водородной связью**. Энергия этого взаимодействия 10–40 кДж/моль. В органических веществах эти связи возникают между функциональными группами, содержащими кислые протоны, и атомами, имеющими неподеленные электронные пары.



## 4. Делокализованные связи. Типы сопряженных систем ( $\pi, \pi-$ , $p, \pi-$ ).

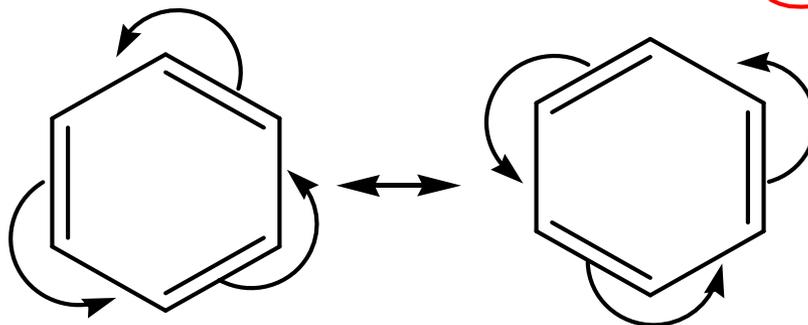
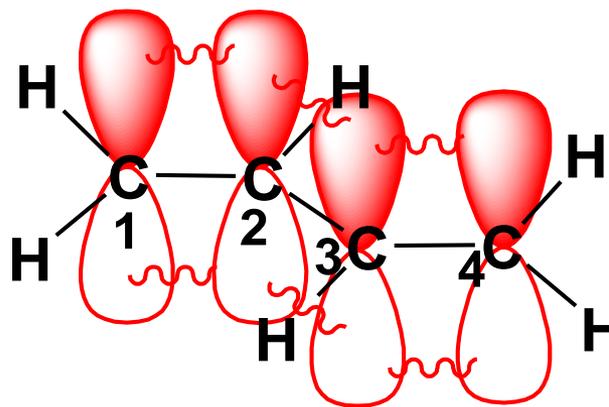
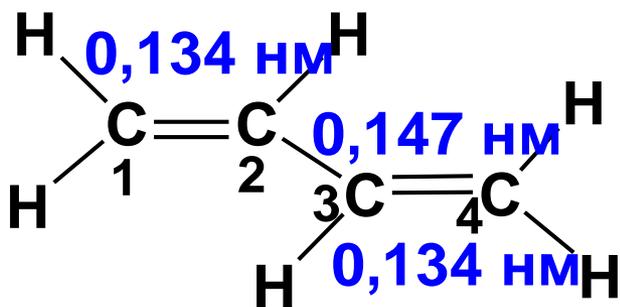
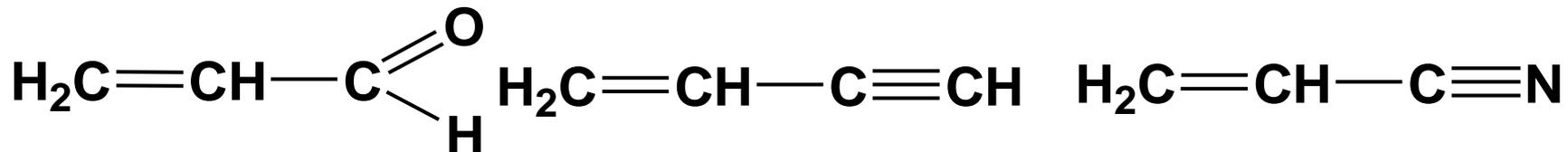
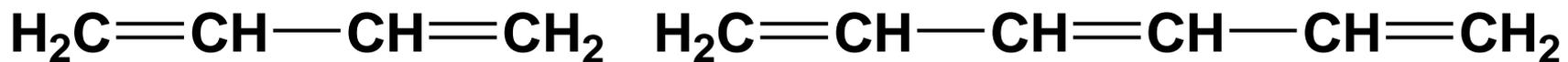
**Делокализованная связь** – это ковалентная связь, МО которой охватывают более двух атомов.

Делокализованные связи реализуются в соединениях, содержащих открытые или замкнутые системы сопряжения.

**Сопряжение** – это образование в молекуле единого делокализованного электронного облака в результате перекрывания негибридизованных  $p$ -орбиталей нескольких атомов.

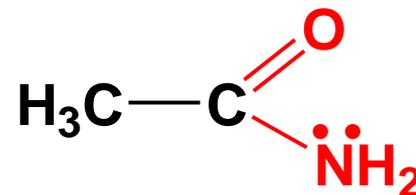
В случае, когда делокализованные МО принадлежат двум и более  $\pi$ -связям, тип сопряжения называют  $\pi, \pi$ -сопряжением.

## Примеры $\pi,\pi$ -сопряженных систем:



Если в сопряжении участвует  $\pi$ -связь и соседний атом с  $p$ -орбиталью, тогда такой тип сопряжения называют  ***$p, \pi$ -сопряжением ( $n, \pi$ -сопряжением)***:

*Примеры  $p, \pi$ -сопряженных систем:*



аллил-радикал

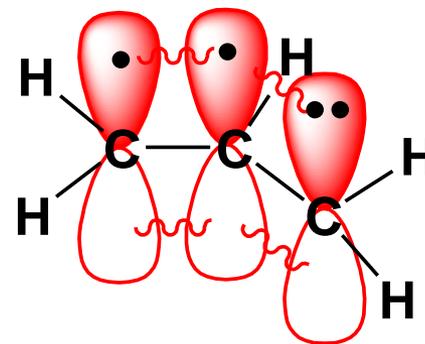
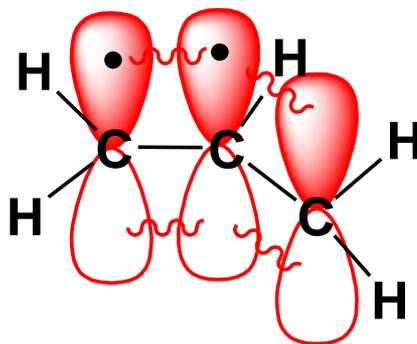
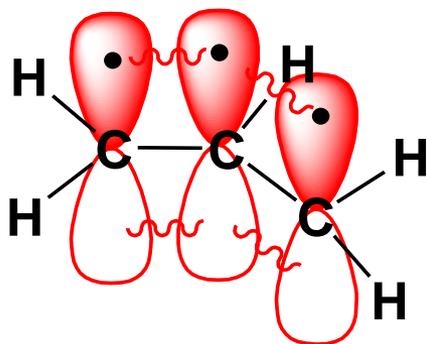
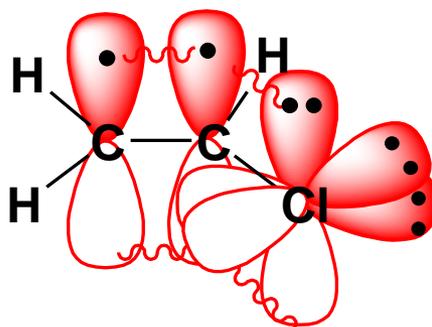


аллил-катион



аллил-анион

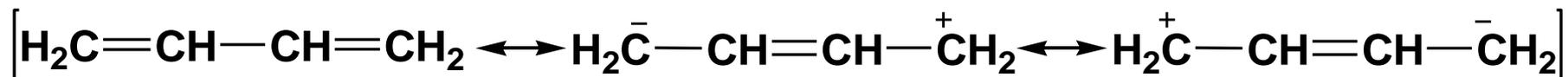
Образование *p,π-сопряженной системы* в молекуле винилхлорида и аллильных радикале, катионе и анионе



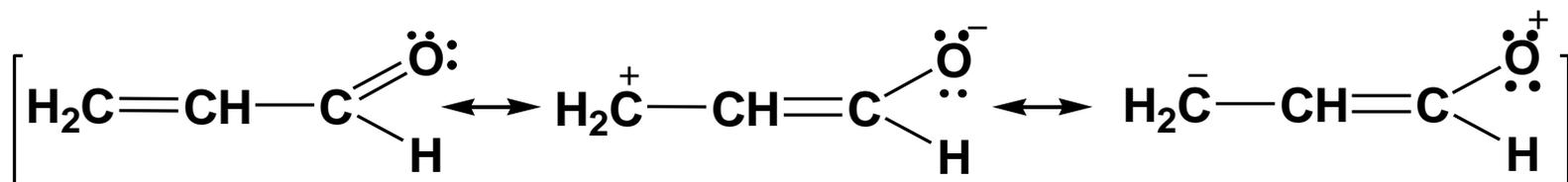
## **Применение метода валентных связей к описанию сопряженных систем.**

В методе ВС молекулу изображают несколькими *граничными структурами* и считают, что реальная структура представляет **резонансный гибрид** между вкладками этих структур, которые, вместе взятые, описывают существующую молекулу. В сопряженных системах отдельные граничные структуры, отличающиеся распределением  $\pi$ -электронной плотности, вносят разный вклад в резонансный гибрид. К примеру, строение бута-1,3-диена можно представить 3 резонансными структурами:

Основной вклад в резонансный гибрид вносит первая граничная структура, так как имеет наибольшее число ковалентных связей при отсутствии разделения зарядов:



Для молекулы акролеина также можно представить три граничные структуры, при этом вторая структура вносит максимальный вклад, так как имеет отрицательный заряд на электроотрицательном атоме кислорода, а третья структура по этой же причине вовсе невыгодна



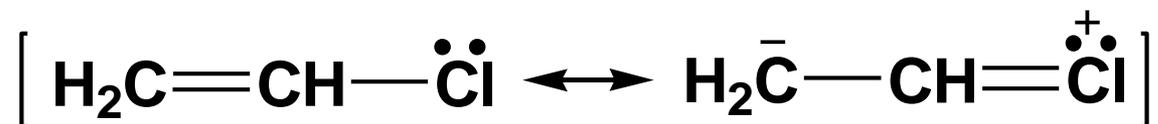
## ***При написании резонансных структур необходимо соблюдать ряд правил:***

- **атомы в молекуле не меняют своего положения; изменяется лишь положение  $\pi$ -электронов кратных связей и НЭП;**
- **каждая резонансная структура должна иметь одну и ту же сумму  $\pi$ -электронов ( $\pi$ -связей и НЭП гетероатомов);**
- **между резонансными структурами ставят  $\leftrightarrow$ , набор структур заключают в квадратные скобки, не принято обозначение электронных эффектов в граничных структурах.**

**При оценке эффективной резонансной стабилизации молекул и частиц и при сравнении относительных энергий различных граничных структур принимают во внимание:**

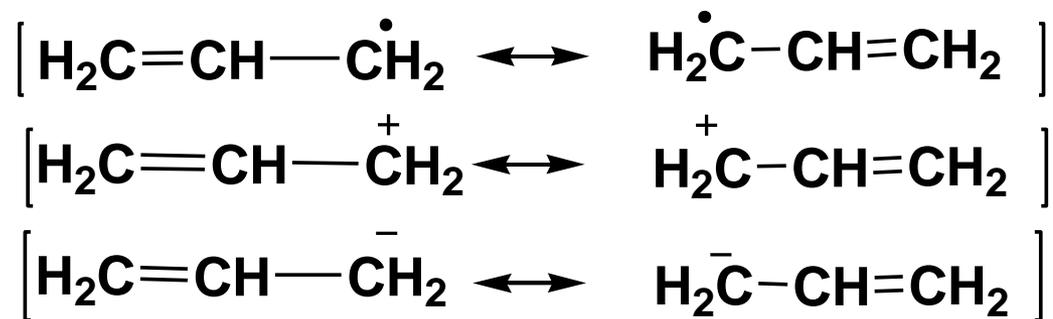
- энергия любой резонансной структуры больше энергии реальной молекулы;
- чем больше граничных структур можно написать для данной молекулы или частицы, тем она стабильнее;
- при прочих равных условиях более стабильными являются граничные структуры с отрицательным зарядом на более электроотрицательном и с положительным зарядом на наиболее электроположительном атомах;
- резонансные структуры, в которых все атомы **имеют октет электронов, более стабильны;**
- максимальную стабильность имеют частицы, для которых резонансные структуры являются эквивалентными, т. е. имеют одинаковую энергию.

Аналогично ***p,π-сопряженные*** системы могут быть описаны граничными каноническими структурами, различающимися распределением электронной плотности. Например, строение винилхлорида может быть представлено двумя граничными структурами:



Следствием этого является уменьшение длины и дипольного момента связи С-Сl в винилхлориде по сравнению с этилхлоридом, без обращения дипольных моментов этой связи и молекулы в целом.

Стабильность **аллильных радикалов, катионов и анионов**, образующихся в ряде реакций, можно также объяснить делокализацией электронов на трех *p*-орбиталях с помощью представленных ниже граничных структур (по две на каждую частицу):



Оба концевых атома углерода в аллильных частицах являются равноценными. Они поровну несут неспаренный электрон или заряд, поэтому эти частицы более стабильны, чем пропильный радикал, катион или анион соответственно.

**В сопряженных системах имеет место отклонение от принципов аддитивности энергий и длин связей.**

**Зная структурную формулу молекулы, можно рассчитать согласно принципу аддитивности различные параметры молекулы:**

$\Delta H_a^{\text{расч.}}$  – теплоту образования из атомов;

$\Delta H_c^{\text{расч.}}$  – теплоту сгорания;

$R_m$  – молекулярную рефракцию.

**Понижение энергии в реальном состоянии по сравнению со структурой с локализованными связями называется *энергией стабилизации  $E_{cm}$  (сопряжения, делокализации, мезомерии, резонанса)*.**

**Энергия стабилизации может быть определена экспериментально:**

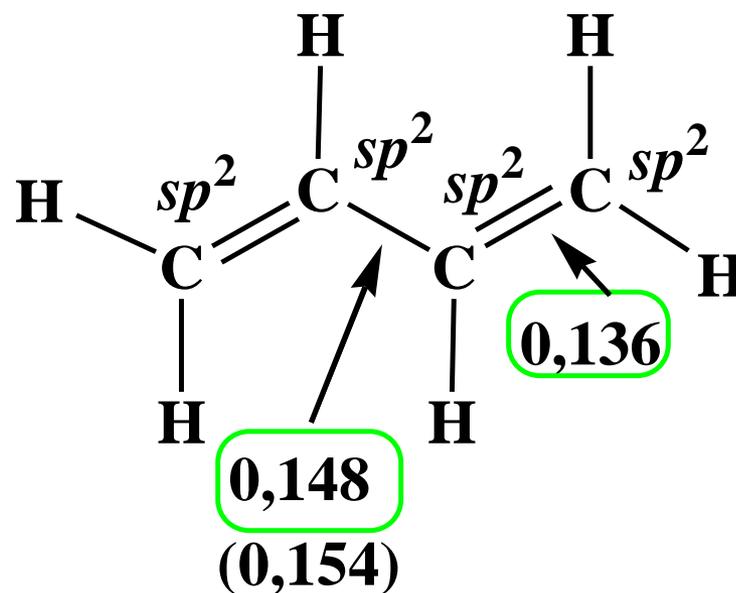
$$E_{\text{ст}} = \Delta H_{\text{с}}^{\text{расч.}} - \Delta H_{\text{с}}^{\text{эксп.}} = \Delta H_{\text{а}}^{\text{эксп}} - \Delta H_{\text{а}}^{\text{расч}}$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta H_{\text{с}}^{\text{расч}} > \Delta H_{\text{с}}^{\text{эксп}} \\ \Delta H_{\text{а}}^{\text{расч}} < \Delta H_{\text{а}}^{\text{эксп}} \end{array} \right\}$$

**говорит о  
стабилизации системы**

Для бутадиена-1,3:

$$E_{\text{ст}} = 16,3 \text{ кДж/моль}$$



$$\left. \begin{array}{l} R_{\text{C}=\text{C}}^{\text{расч}} < R_{\text{C}=\text{C}}^{\text{эксп}} \\ R_{\text{C}-\text{C}}^{\text{расч}} > R_{\text{C}-\text{C}}^{\text{эксп}} \end{array} \right\}$$

говорит о перераспределении  
электронной плотности

$R_m^{\text{расч}} < R_m^{\text{эксп}}$  – электронное облако  
более подвижно.