Сеченовский Университет

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова Министерства здравоохранения Российской Федерации (Сеченовский Университет)

ОБЩАЯ ХИМИЯ

С ЭЛЕМЕНТАМИ БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Лаборатория ЗНАНИЙ

Сеченовский Университет

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова Министерства здравоохранения Российской Федерации (Сеченовский Университет)

ОБЩАЯ ХИМИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебник

Под редакцией д-ра фарм. наук,
д-ра пед. наук, проф. В. А. Попкова

Рекомендовано
Координационным советом по области образования
«Здравоохранение и медицинские науки» в качестве
учебника для использования в образовательных учреждениях,
реализующих основные профессиональные образовательные
программы высшего образования уровня специалитета
по направлению подготовки 31.05.03 «Стоматология»

Москва
Лаборатория знаний

УДК 54+577(075.8)
ББК 24.1:28.072я73
О-28

А в т о р ы:
О. В. Нестерова, И. Н. Аверцева, Д. А. Доброхотов, А. А. Прокопов,
В. Ю. Решетняк

Общая химия с элементами биоорганической химии :
О-28 учебник / О. В. Нестерова [и др.] ; под ред. В. А. Попкова. —
М. : Лаборатория знаний, 2020. — 378 с. : ил.

ISBN 978-5-00101-055-5

Учебник входит в состав УМК, разработанного коллективом авторов кафедры химии Института фармации ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И. М. Сеченова (Сеченовский Университет) в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта по специальности «Стоматология». Изложен интегрированный курс химии, включающий главы о строении атома и химической связи, а также избранные разделы неорганической, физической, коллоидной, аналитической, органической и биоорганической химии. Материал ориентирован на специфику медицинского образования и обучения в медицинских вузах.

Для студентов и преподавателей медицинских высших учебных заведений.

УДК 54+577(075.8)
ББК 24.1:28.072я73

Учебное издание

ОБЩАЯ ХИМИЯ С ЭЛЕМЕНТАМИ БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Учебник

Ведущий редактор канд. биол. наук *Т. Е. Толстихина*. Редактор *О. Р. Валединская*
Художественный редактор *В. А. Прокудин*
Технический редактор *Т. Ю. Федорова*. Корректор *Н. В. Бурдина*
Компьютерная верстка: *В. И. Савельев*

Подписано в печать 18.06.19. Формат 70 × 100/16.
Усл. печ. л. 31,2. Заказ

Издательство «Лаборатория знаний»
125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3
Телефон: (499) 157-5272
e-mail: info@pilotLZ.ru, http://www.pilotLZ.ru

ISBN 978-5-00101-055-5

© ФГАОУ ВО Первый МГМУ
им. И. М. Сеченова Минздрава России
(Сеченовский Университет), 2019
© Лаборатория знаний, 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3

Глава 1. Строение атома. Химическая связь. Химия биогенных элементов 5

1.1. Современные представления о строении атома 5

1.2. Химическая связь 10

1.2.1. Основные понятия 10

1.2.2. Ковалентная связь 12

1.2.3. Характеристики ковалентной связи 15

1.2.4. Межмолекулярные взаимодействия 22

1.2.5. Координационная связь. Координационные соединения . 26

1.2.6. Процессы координации в растворах 31

1.3. Химия биогенных элементов 35

1.3.1. Классификация биогенных элементов 35

1.3.2. *s*-Элементы и их соединения. 37

1.3.3. Металлы *d*-блока 44

1.3.4. *p*-Элементы и их соединения 50

Глава 2. Химическая термодинамика 78

2.1. Основные понятия 78

2.2. Энергетика химических реакций 82

2.2.1. Функции состояния. Первое начало термодинамики . . . 82

2.2.2. Термохимия. Закон Гесса 84

2.3. Направление процессов в физико-химических системах 87

2.3.1. Второе начало термодинамики. Энтропия 87

2.3.2. Энергия Гиббса. Критерий самопроизвольного протекания процесса 89

2.3.3. Изменение энергии Гиббса в ходе химических реакций . . 90

2.3.4. Химическое равновесие 91

2.4. Фазовые равновесия и фазовые превращения 97

2.4.1. Основные понятия 97

2.4.2. Уравнение Клаузиуса—Клапейрона 100

2.4.3. Правило фаз Гиббса. 103

2.4.4. Диаграммы состояния однокомпонентных систем 106

2.4.5. Диаграммы состояния двухкомпонентных систем 109

2.4.6. Закон распределения Нерста 116

Глава 3. Химическая кинетика 119

3.1. Основные понятия 119

3.2. Зависимость скорости реакции от температуры 124

3.3. Механизмы химических реакций 127

3.4. Катализ 128

3.5. Ферментативный катализ 131

Глава 4. Свойства растворов и гетерогенных систем 136
4.1. Коллигативные свойства растворов 136
4.1.1. Основные понятия 136
4.1.2. Понижение давления насыщенного пара 136
4.1.3. Понижение температуры замерзания, повышение температуры кипения растворов 138
4.1.4. Осмотическое давление 141
4.1.5. Значение осмоса в процессах жизнедеятельности 143
4.2. Сильные и слабые электролиты 144
4.3. Теории кислот и оснований 148
4.3.1. Протолитическая теория Бренстеда—Лоури 148
4.3.2. Теория Льюиса 155
4.3.3. Теория жестких и мягких кислот и оснований 155
4.3.4. Кислотно-осно́вные свойства биожидкостей полости рта . 156
4.4. Буферные системы 157
4.4.1. Основные понятия 157
4.2.2. Механизм буферного действия 158
4.4.3. Буферная емкость 159
4.4.4. Буферные системы организма 160
4.5. Гетерогенные равновесия и процессы 164
4.5.1. Основные понятия 164
4.5.2. Условия смещения гетерогенного равновесия 165
4.5.3. Гетерогенные процессы в организме 167

Глава 5. Окислительно-восстановительные реакции 171
5.1. Окислительно-восстановительные равновесия и процессы 171
5.2. Типы электродов 174
5.3. Гальванический элемент. Уравнение Нернста 178
5.4. Окислительно-восстановительный потенциал 181
5.5. Направление протекания окислительно-восстановительных процессов 183
5.6. Потенциометрия 184
5.6.1. Основные понятия 184
5.6.2. Прямые потенциометрические методы 185
5.6.3. Косвенные потенциометрические методы (потенциометрическое титрование) 188
5.7. Окислительно-восстановительные процессы в стоматологии. Электрохимические процессы в полости рта 190
5.8. Химические источники тока. Электролиз 191
5.9. Коррозия и способы защиты от коррозии 193
5.9.1. Понятие о коррозии 193
5.9.2. Защита металлов от коррозии 196
5.10. Окислительно-восстановительные процессы в организме 197
5.10.1. Особенности биохимических окислительно-восстановительных процессов в организме 197
5.10.2. Классификация биохимических окислительно-восстановительных процессов 199
5.10.3. Окислительно-восстановительные превращения коферментов редуктаз 202

Глава 6. Поверхностные явления 207
6.1. Поверхностное натяжение. Адсорбция 207
6.2. Адсорбция на неподвижной границе раздела фаз. Молекулярная адсорбция 213
6.3. Адсорбция сильных электролитов. Ионная адсорбция 218
6.4. Хроматография 219
6.5. Адгезия 220

Глава 7. Дисперсные системы 224
7.1. Основные понятия 224
7.2. Методы получения и очистки коллоидных растворов 226
7.3. Строение мицеллы 229
7.4. Электрофорез и электроосмос 231
7.5. Устойчивость дисперсных систем 233
7.6. Коллоидные поверхностно-активные вещества 239
7.7. Слюна как дисперсная система 242

Глава 8. Биоорганическая химия 247
8.1. Основные понятия 247
8.2. Классификация и номенклатура органических соединений . . . 248
8.3. Пространственное строение органических соединений 254
8.4. Реакции в органической химии 263
8.5. Электронные и стерические эффекты 269
8.6. Электрофильные реакции 273
8.7. Нуклеофильные реакции 283
8.8. Радикальные реакции 295

Глава 9. Биологически активные органические соединения неполимерного характера 300
9.1. Классификация и общая характеристика свойств 300
9.2. Гидроксикислоты и аминокислоты. 303
9.3. Оксокислоты 309
9.4. Аминоспирты и аминофенолы 310
9.5. Реакции комплексообразования 311
9.6. Гетероциклические соединения 314

Глава 10. Биополимеры и низкомолекулярные биорегуляторы . . 325
10.1. Углеводы 325
10.1.1. Общая характеристика 325
10.1.2. Цикло-оксо-таутомерия моносахаридов 326
10.1.3. Химические свойства моносахаридов. 329
10.1.4. Олигосахариды и полисахариды 334
10.1.5. Переваривание и всасывание углеводов 339
10.2. Белки и их структурные компоненты 341
10.2.1. Общая характеристика 341
10.2.2. Уровни структурной организации белковой молекулы. . 342
10.2.3. Ферменты (энзимы) 348

10.3. Нуклеиновые кислоты 353
10.3.1. Общая характеристика 353
10.3.2. Уровни структурной организации нуклеиновых кислот . 355
10.4. Липиды 357
10.4.1. Общая характеристика 357
10.4.2. Нейтральные жиры (триацилглицерины) и жирные кислоты 358
10.4.3. Фосфолипиды и гликолипиды 361
10.5. Растворы высокомолекулярных соединений 365
10.5.1. Особенности растворения высокомолекулярных соединений 365
10.5.2. Влияние различных факторов на степень набухания полимеров 367
10.5.3. Коллигативные свойства растворов высокомолекулярных соединений 368
10.5.4. Нарушение устойчивости растворов высокомолекулярных соединений 371

Список литературы 374

ПРЕДИСЛОВИЕ

В предлагаемом учебнике фундаментальные теоретические основы химии: химическая термодинамика, химическая кинетика, учение о строении атома и химической связи, теория растворов — использованы для описания неорганических объектов, а также объектов, изучаемых биоорганической химией.

Авторы поставили перед собой задачу — опираясь на принцип системной целостности, создать интегрированный курс, в достаточной мере ориентированный на специфику химического обучения не только на стоматологических факультетах, но и при обучении студентов других специальностей, которым требуются знания по химии и биохимии в условиях ограниченного количества часов.

В первой главе учебника изложен материал, являющийся теоретической базой при рассмотрении на молекулярном уровне многих процессов, происходящих в живых организмах. В этом же разделе рассматривается химия биогенных элементов.

Материал второй главы позволяет получить представления об энергетическом обмене в организме человека, а также о фазовых равновесиях и процессах.

В третьей главе рассмотрены вопросы формальной кинетики и специфические особенности кинетики биохимических реакций и биокатализа.

Четвертая глава учебника посвящена изложению основ современного учения о растворах. Свойства растворов и процессы, которые в них протекают, играют важнейшую роль в жизнедеятельности живого организма.

В пятой главе рассмотрены механизмы возникновения электродных и окислительно-восстановительных потенциалов, потенциометрические методы исследования, причины коррозии и способы защиты от нее.

В шестой главе студенты ознакомятся с физико-химией поверхностных явлений. Понимание этих явлений необходимо для уяснения структуры и свойств биологических мембран и процессов, которые протекают на границе раздела биологическая мембрана—среда.

Материал седьмой главы посвящен основам физико-химии дисперсных систем, которыми являются многие биологические жидкости и ткани организма человека.

В восьмой главе изложены общие закономерности реакционной способности органических соединений, а также основные механизмы реакций в органической химии, в том числе реакций радикальной и ионной полимеризации.

Девятая глава посвящена поли- и гетерофункциональным соединениям, участвующим в процессах жизнедеятельности, биологически важным гетероциклическим соединениям, а также закономерности протекания окислительно-восстановительных процессов в живых системах.

В заключительной десятой главе описаны основные классы биополимеров, липидов и низкомолекулярных биорегуляторов; их свойства, функции и роль в процессах жизнедеятельности.

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры химии Первого московского государственного медицинского университета им. И. М. Сеченова за ценные замечания, а также рецензентам.

ГЛАВА 1

СТРОЕНИЕ АТОМА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. ХИМИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

1.1. Современные представления о строении атома

Атом — наименьшая частица химического элемента, являющаяся носителем его свойств. Это — электронейтральная система состоящая из элементарных частиц: положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов. Основная масса атома сосредоточена в ядре и характеризуется *массовым числом*, равным сумме числа протонов и числа нейтронов; заряд ядра определяется числом протонов и соответствует атомному (порядковому) номеру элемента в Периодической системе Д. И. Менделеева. Атомы с одинаковым зарядом ядра, но с разными массовыми числами называют *изотопами*.

Электрон — стабильная элементарная частица, содержащаяся в атомах всех химических элементов, имеющая наименьшую известную в природе массу (масса покоя электрона составляет $9 \cdot 10^{-28}$ г) и наименьший отрицательный электрический заряд $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Кл. Таким образом, масса электрона приблизительно в 2000 раз меньше массы самого легкого атома — атома водорода. Электроны образуют электронные оболочки атомов, которые определяют электрические, оптические и химические свойства атомов и молекул, а также радиус атома, хотя в соответствии с квантово-механическими представлениями электронная оболочка атома не имеет строго определенных границ.

В ходе химических реакций ядра атомов не изменяются, но изменяется строение их внешних электронных оболочек вследствие перераспределения электронов между взаимодействующими атомами.

Исторически существовало несколько моделей строения атома: ядерная модель (Э. Резерфорд, 1911), планетарная модель (Н. Бор, 1913) и ряд других, основным недостатком которых

была попытка описать поведение электрона в атоме с помощью законов классической физики. Однако эти законы для макрообъектов не всегда справедливы для объектов микромира, таких, как атомы, электроны, фотоны.

Развитие квантовой физики в 20-е гг. XX в. позволило предложить современную *квантово-механическую модель строения атома* (Л. де Бройль, 1924; Э. Шрёдингер, 1925). Перечислим основные ее постулаты.

1. Электрон одновременно проявляет свойства частицы (имеет массу, заряд) и волны (способен к интерференции, дифракции), т. е. для электрона в атоме характерен *корпускулярно-волновой дуализм* свойств.

2. Невозможно одновременно и однозначно определить положение (координаты) электрона и его импульс, т. е. траекторию его движения. В этом заключается *принцип неопределенности* (В. Гейзенберг, 1926). Возможно определение только некоторой области пространства, называемой *атомной орбиталью*, в которой с большой (не менее 90%) вероятностью можно обнаружить электрон (рис. 1.1).

3. Состоянию электрона в атоме и величинам, характеризующим его энергию, свойственна *квантовость*, т. е. дискретность изменений — не непрерывно, а строго определенными порциями.

Состояние электрона в атоме задается с помощью квантовых чисел (табл. 1.1), три из которых описывают орбитальное движение электрона относительно ядра: главное квантовое число n, орбитальное, или азимутальное, квантовое число l и магнитное квантовое число m_l, а четвертое — вращательное движение электрона — спиновое квантовое число m_s.

Последовательность заполнения электронами атомных орбиталей происходит в соответствии с общим принципом: стремлением любой системы к минимуму энергии. Этому принципу соответствуют три правила распределения электронов в атоме.

1. *Принцип наименьшей энергии*. Электроны в атоме, находящемся в основном (невозбужденном) состоянии, распределяются по энергетическим уровням и подуровням так, чтобы суммарная энергия — сумма квантовых чисел $n + l$ — была наименьшей (*правило Клечковского*). При условии равенства сумм главного и орбитального квантовых чисел двух подуровней в первую очередь заполняется электронами тот подуровень, для которого значение главного квантового числа n будет наименьшим. Например, сравнение энергий трех подуровней: $3d$ ($n + l = 3 + 2 = 5$), $4s$ ($n + l = 4 + 0 = 4$), $4p$ ($n + l = 4 + 1 = 5$) — позволяет определить порядок заполнения их электронами: $4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p$.

2. *Принцип* (*запрет*) *Паули*. В атоме не может быть двух электронов с одинаковым набором значений всех четырех квантовых чисел. Как отмечалось выше, состояние электрона относительно ядра описывается тремя квантовыми числами n, l, m_l, полностью характеризующими атомную орбиталь. Следовательно, два электрона на одной орбитали должны иметь различные значения спинового числа m_s.

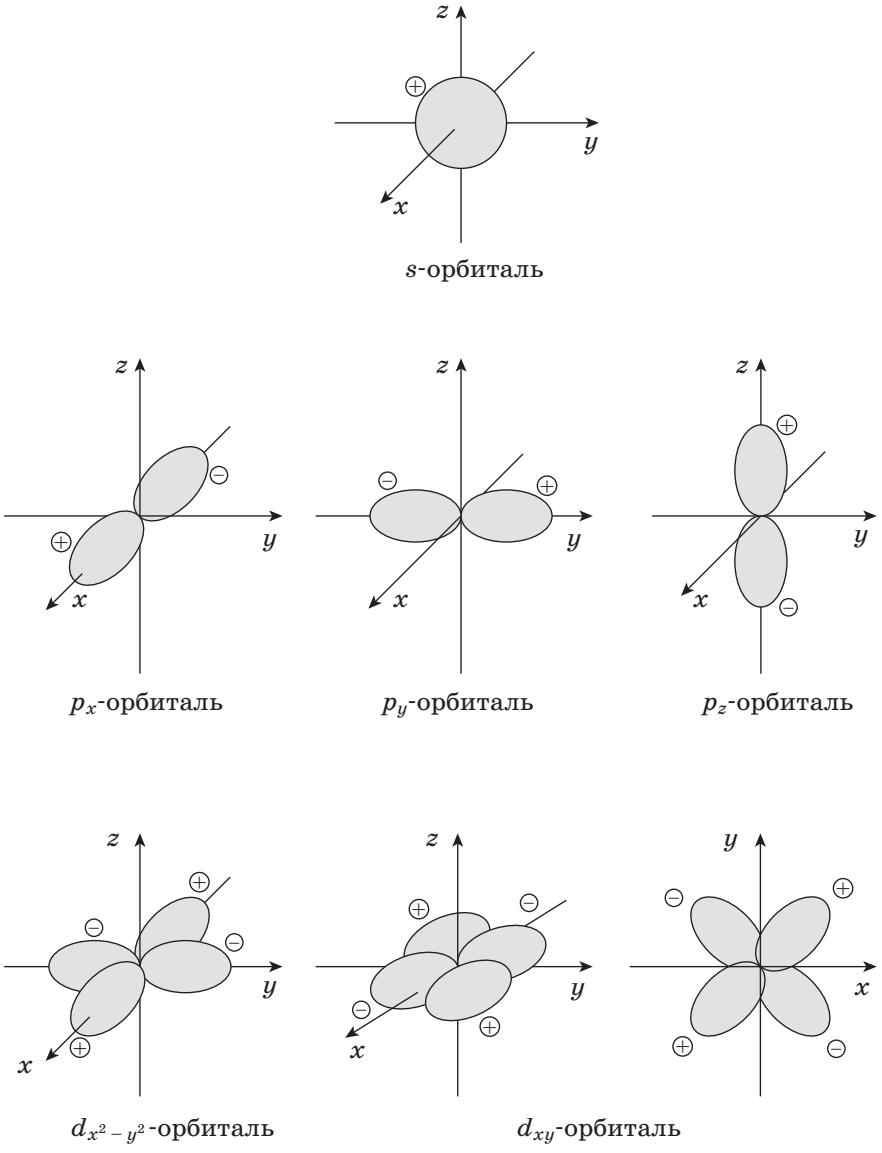


Рис. 1.1. Графическое изображение некоторых атомных орбиталей

Таблица 1.1. Квантовые числа электрона

Название и обозначение	Значения	Характеризуемое свойство	Примечания
Главное (n)	1; 2; 3...; ∞	Энергия электронного уровня. Среднее расстояние от ядра	Определяет энергетический уровень, его емкость*. Энергетический уровень n расщепляется на n подуровней
Орбитальное (l)	0; 1; 2 ... (n – 1)	Форма орбитали	Определяет энергетический подуровень: l = 0(s) l = 1(p) l = 2(d) l = 3(f)
Магнитное (m_l)	$-l$ ... 0 ... + l (всего $2l$ + 1 значений)	Пространственная ориентация орбиталей в магнитном поле атома	Определяет число орбиталей на подуровне l
Спиновое (m_s)	–1/2; +1/2	Ориентация собственного магнитного момента электрона	Максимальное число электронов на орбитали равно двум
* Максимальное число электронов на энергетическом уровне с номером n равно $2n^2$.			

Атомная орбиталь (схематическое изображение атомной орбитали ☐) может быть:

- вакантной — незаполненной электронами ☐;
- наполовину заполненной ↑, в этом случае спин максимален и равен +1/2, а электрон называется *неспаренным*;
- полностью заполненной ↑↓, ей соответствует минимальное значение спина, равное нулю (+1/2 – 1/2 = 0), а электроны, имеющие антипараллельные спины, называются *электронной парой*.

Принцип Паули определяет емкость ($2n^2$) энергетического уровня с номером n, а также объясняет тождественность конфигураций внешних электронных орбиталей атома в невозбужденном состоянии и, как следствие, периодичность свойств химических элементов.

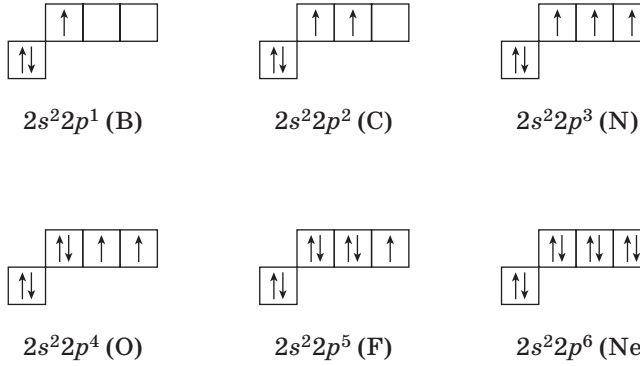


Рис. 1.2. Распределение электронов по орбиталям второго электронного слоя. Основное состояние атома (в скобках указан символ элемента)

3. *Правило Гунда*. Электроны в основном состоянии атома в пределах подуровня распределяются так, чтобы их суммарный спин был максимален.

Электроны заполняют три орбитали $2p$-подуровня в определенном порядке (рис. 1.2).

В некоторых случаях возможно распаривание электронов одного энергетического уровня и переход их с одного подуровня на другой. Такой переход атома из основного (отвечающего минимуму энергии) в возбужденное состояние возможен при условии, что на внешнем энергетическом уровне атома имеется вакантная орбиталь. Из рассмотренных выше элементов распаривание $2s$-электронов на $2p$-подуровень возможно для атомов бора и углерода (возбужденное состояние атома обозначено звездочкой). При переходе в возбужденное состояние увеличивается число неспаренных электронов (рис. 1.3).

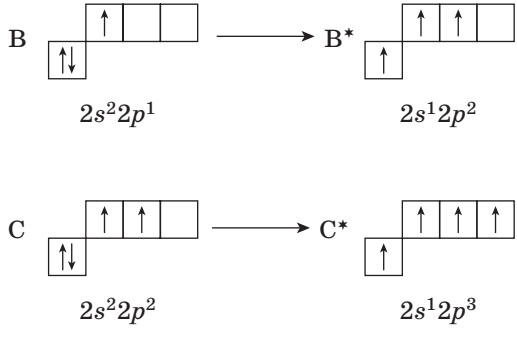


Рис. 1.3. Схемы распределения электронов при переходе атомов бора и углерода в возбужденное состояние

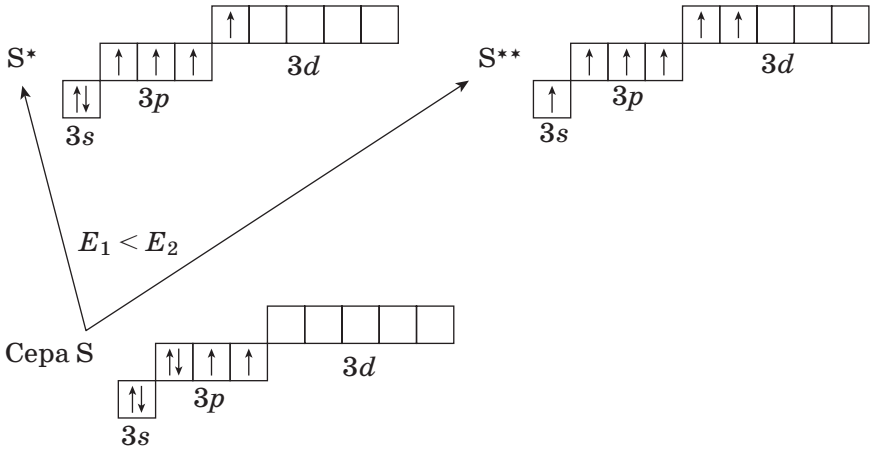


Рис. 1.4. Схемы распределения электронов атомов серы в основном, первом и втором возбужденных состояниях

Распаривание электронов и их переход на другую, более высокую по энергии орбиталь требуют затрат энергии. Для атомов, имеющих вакантные орбитали на *d*-подуровне (всего пять орбиталей), может реализоваться несколько возбужденных состояний. Так, для атома серы возможно первое возбужденное состояние (S^* $3s^2 3p^3 3d^1$) и второе возбужденное состояние (S^{**} $3s^1 3p^3 3d^2$), требующее большей затраты энергии: $E_2 > E_1$ (рис. 1.4).

1.2. Химическая связь

1.2.1. Основные понятия

Валентные электроны — электроны, потенциально способные участвовать в образовании химической связи между атомами.

Электроотрицательность — способность атома (атомного ядра) притягивать к себе электроны, связывающие их с другими атомами в гетероатомной молекуле.

Степень окисления — условный заряд атома, вычисленный, исходя из предположения, что все электронные пары его химических связей полностью смещены в сторону атомов более электроотрицательных элементов.

Химическая связь — совокупность сил и различных типов взаимодействий, в результате которых, как правило, понижается общий запас энергии системы по сравнению с энергией

изолированных атомов и атомных групп, из которых она образовалась. Химическая связь является причиной существования двух- и многоатомных структур — молекул, ионов, радикалов.

Причина образования химической связи — понижение общей энергии системы связанных атомов. Образование связи сопровождается выделением энергии, а также возникновением устойчивых электронных конфигураций атомов вследствие перераспределения электронов между ними. Такими наиболее устойчивыми конфигурациями для всех атомов, кроме водорода и гелия, являются восьмиэлектронные конфигурации (*октет электронов*), соответствующие полностью заполненным *s*- и *p*-подуровням. Отличительный признак возникновения химической связи — существенное перераспределение электронной плотности, электронная плотность в области связи становится выше суммы электронных плотностей несвязанных атомов, находящихся на расстоянии связи. Иными словами, при образовании связи происходит «концентрирование» электронной плотности в межъядерном пространстве.

Таким образом, химическую связь можно рассматривать как результат действия кулоновских сил притяжения атомных ядер к электронному облаку, «сконцентрированному» в межъядерном пространстве. При некотором равновесном расстоянии между ядрами атомов, называемом *длиной связи*, силы притяжения каждого ядра к электронному облаку уравновешивают силы отталкивания между ядрами.

Природа химической связи — электростатическое (кулоновское) взаимодействие ядер и электронов. Атомы, образуя связи, приближаются к достижению наиболее энергетически выгодного и устойчивого состояния двумя способами:

1) путем обобществления электронов, при этом образуется *ковалентная связь*;
2) путем потери электронов с образованием положительно заряженных ионов — катионов или приобретения электронов с образованием отрицательно заряженных ионов — анионов; так образуется *ионная связь*.

Предельным случаем обобществления (делокализации) электронов является *металлическая связь*, при возникновении которой все валентные электроны находятся в совместном владении всех атомов.

Другой способ классификации химической связи возможен по степени смещения электронного облака связи. По этому признаку связи делят на неполярные и полярные. *Неполярная связь* характеризуется строго симметричным распределением электрон-

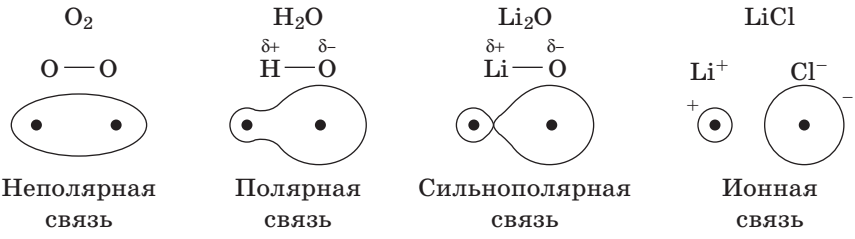


Рис. 1.5. Уменьшение степени обобществления электронов (точками обозначены ядра атомов)

ной плотности по отношению к обоим атомным центрам (ядрам) и равноудаленностью электронного облака от обоих ядер. Предельным случаем неполярной связи можно рассматривать металлическую связь, при образовании которой все валентные электроны в равной степени принадлежат всем атомам кристалла. *Полярная связь* характеризуется смещением электронного облака к одному — более электроотрицательному из связываемых ядер. Предельным случаем полярной связи можно рассматривать ионную связь, представляющую собой электростатическое взаимодействие между заряженными частицами; в этом случае «связывающие» электроны принадлежат только аниону (рис. 1.5).

Неполярная связь возникает, как правило, при взаимодействии одинаковых атомов или атомных групп, полярная связь — при взаимодействии атомов с разной электроотрицательностью. Чем больше разность электроотрицательностей связываемых атомов, тем более ионный характер имеет связь.

1.2.2. Ковалентная связь

Ковалентная связь образуется между двумя и более атомами путем обобществления электронов, находящихся на валентных орбиталях атома. В соответствии с классической теорией валентности ковалентная связь может быть двухэлектронной и двухцентровой, т. е. каждой связи между двумя атомами соответствует одна общая электронная пара. Различают два способа образования ковалентной связи:

1) *обменный механизм* — связь образуется за счет двух неспаренных электронов на валентных орбиталях каждого из атомов

2) *координационный* (*донорно-акцепторный*) *механизм* — связь образуется за счет пары валентных электронов одного атома и свободной валентной орбитали другого атома

Рассмотрим образование иона гидроксония H_3O^+ из атомов кислорода и водорода (рис. 1.6).

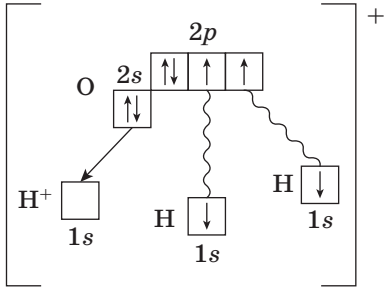


Рис. 1.6. Схема образования иона гидроксония

Атом кислорода может образовать три связи, две из которых с атомами водорода по обменному механизму (показаны волнистыми линиями) и одну связь с протоном (ионом водорода) по донорно-акцепторному механизму (показана стрелкой), атом кислорода — донор электронной пары.

Ковалентные связи классифицируют по числу общих электронных пар на *простые*, образованные одной парой электронов (*одинарная связь*) и *кратные*, образованные двумя электронными парами (*двойная связь*) и тремя электронными парами (*тройная связь*). По характеру перекрывания атомных орбиталей относительно линии связывания атомов различают связи σ (сигма) и π (пи) типа*. Если максимальная электронная плотность связи находится на линии связывания двух атомных ядер, такую связь называют σ-*связью* (рис. 1.7, *а*); при этом вид перекрывающихся атомных орбиталей не имеет значения (*s*,*s*-; *s*,*p*- или *p*,*p*-орбитали). σ-Связь обладает наибольшей прочностью. Если электронная плотность связи находится вне линии связывания ядер, такую связь называют π-*связью*

* Существуют еще и δ (дельта)-*связь*, образуемая при боковом перекрывании двух орбиталей. Орбитали δ-связи участвуют в образовании четверных связей, которые реализуются, например, в некоторых биядерных комплексах.

(рис. 1.7, *б*). π-Связь формируется при перекрывании негибридизованных *p*-орбиталей *по обе стороны* от линии связывания атомов, а π-электронное облако располагается над и под плоскостью связи.

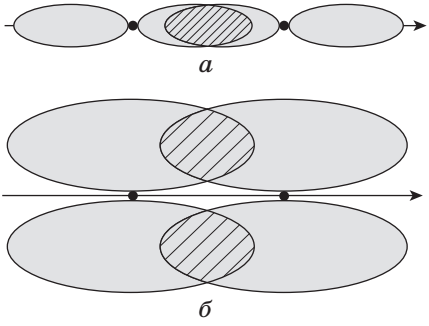


Рис. 1.7. Образование σ-связи (*а*) и π-связи (*б*) при перекрывании p_x-орбиталей и p_z-орбиталей соответственно

С повышением кратности однотипных связей возрастает прочность и уменьшается длина связи.

В органических соединениях может также реализоваться τ(тау)-связь, или *банановая связь*, — связь σ-типа, с той лишь разницей, что в τ-связи не достигается максимальное перекрывание. Атомные орбитали, участвующие в формировании τ-связи, отклонены от межъядерной оси. Примером служит связь между атомами углерода в молекуле циклопропана C_3H_6 (рис. 1.8). В этом случае валентный угол (угол между ядрами связываемых атомов) составляет 106°, что больше угла в правильном треугольнике (60°), но меньше тетраэдрического (109,5°).

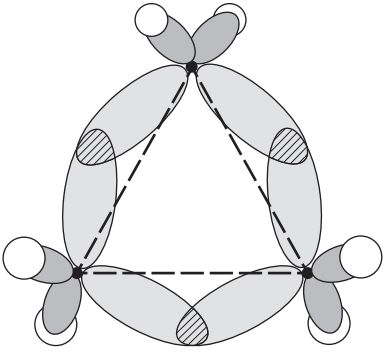


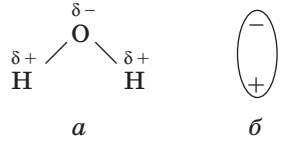
Рис. 1.8. Образование τ-связи между атомами углерода в молекуле циклопропана

1.2.3. Характеристики ковалентной связи

Любую химическую связь можно охарактеризовать тремя величинами: прочностью (количественная характеристика — энергия связи $E_{св}$), длиной (количественная характеристика — межъядерное расстояние $r_{св}$) и полярностью (количественно характеризуется дипольным моментом μ или разностью элекроотрицательностей атомов).

Энергия связи — это энергия, необходимая для разрыва связи, т. е. для диссоциации молекулы на отдельные атомы (в двухатомной молекуле). В многоатомной молекуле энергия связи равна разности полной энергии молекулы и суммы энергий изолированных атомов. В большинстве случаев между прочностью связи и ее длиной существует обратно пропорциональная зависимость.

Полярность связи не следует путать с полярностью молекулы. Если полярность связи определяется разностью электроотрицательностей связанных атомов, то полярность молекулы — степенью локализации положительного и отрицательного зарядов в ней, т. е. образованием диполя. Так, например, связи С—О и Н—О являются полярными; молекула CO_2 неполярна (диполь не образуется) вследствие линейного строения: $\overset{\delta-}{O}=\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}$. Здесь символом δ (дельта) обозначен частичный заряд, возникающий на атомах вследствие перераспределения электронной плотности из-за разницы в электроотрицательностях. Молекула H_2O полярна (диполь, рис. 1.9).



а *б*

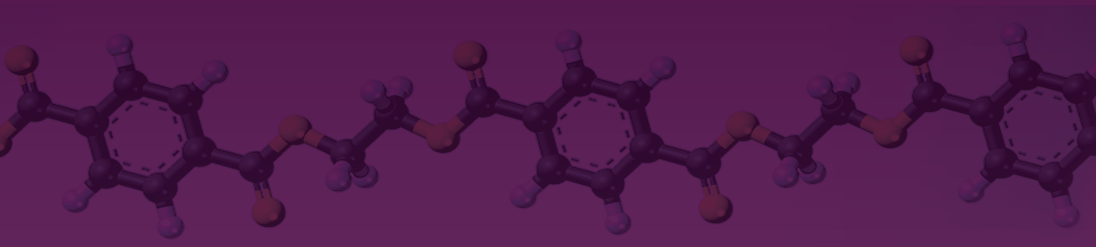
Рис. 1.9. Строение молекулы воды (*а*), схематичное изображение диполя воды (*б*)

Поляризуемость — способность связи (или молекулы) становиться полярной под действием внешнего электрического поля за счет перераспределения электронной плотности в молекуле. Поляризуемость связи приводит к увеличению реакционной способности связи благодаря легкости ее деформации. Перечислим факторы, влияющие на поляризуемость связи.

1. Радиусы атомов: чем больше радиусы связываемых атомов, тем выше поляризуемость.

2. Электроотрицательность атомов: чем меньше электроотрицательности атомов, тем легче поляризуется связь.

[. . .]



Учебник входит в состав состав **учебно-методического комплекта**, разработанного коллективом авторов кафедры химии Института фармации ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И. М. Сеченова (Сеченовский Университет):

- **Общая химия с элементами биоорганической химии**
- Практикум по общей химии с элементами биоорганической химии
- Задачи по общей химии с элементами биоорганической химии

Содержание книги соответствует требованиям Федерального государственного образовательного стандарта по специальности «Стоматология». В учебнике изложен интегрированный курс химии, включающий избранные разделы неорганической, физической, коллоидной, аналитической и биоорганической химии. Особое внимание уделяется химическим и физико-химическим процессам, протекающим в живых системах. Материал ориентирован на специфику химического образования в медицинских вузах.

Для студентов медицинских высших учебных заведений.