

# ОБЩАЯ И БИООРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Под редакцией В. А. ПОПКОВА, А. С. БЕРЛЯНДА

*Рекомендовано  
Учебно-методическим объединением  
по медицинскому и фармацевтическому образованию  
вузов России в качестве учебника для студентов медицинских вузов,  
обучающихся по специальности «Стоматология»*

2-е издание, стереотипное



Москва  
Издательский центр «Академия»  
2011

УДК 54(075.8)

ББК 24я73

О-28

Рецензенты:

зав. кафедрой общей химии Российского университета дружбы народов,  
профессор, д-р хим. наук *В. В. Давыдов*;  
профессор кафедры органической химии химического факультета  
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова,  
д-р хим. наук *Н. В. Зык*

**Общая** и биорганическая химия : учеб. для студ. учреж-  
О-28 дений высш. проф. образования / [И. Н. Аверцева и др.] ;  
под ред. В. А. Попкова, А. С. Берлянда. — 2-е изд., стер. — М. :  
Издательский центр «Академия», 2011. — 368 с.  
ISBN 978-5-7695-8320-9

Представлены избранные разделы неорганической, физической, коллоидной, аналитической и биорганической химии с учетом химических и физико-химических проблем, имеющих отношение к профессиональной деятельности врача-стоматолога. Учебник составляет учебно-методический комплект с «Практикумом по общей и биорганической химии».

Для студентов учреждений высшего медицинского профессионального образования.

УДК 54(075.8)

ББК 24я73

*Оригинал-макет данного издания является собственностью  
Издательского центра «Академия», и его воспроизведение любым способом  
без согласия правообладателя запрещается*

© Коллектив авторов, 2010

© Образовательно-издательский центр «Академия», 2010

© Оформление. Издательский центр «Академия», 2010

ISBN 978-5-7695-8320-9

## 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 адаптированный и ориентированный на специфику химического обучения на стоматологических факультетах высших медицинских учебных заведений.

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

Материал второй главы позволяет будущему врачу-стоматологу получить представления об энергетическом обмене в организме человека, а также о фазовых равновесиях и процессах, знание которых необходимо для изучения стоматологического материаловедения. В третьей главе рассмотрены вопросы формальной кинетики и специфические особенности кинетики биохимических реакций и биокатализа.

Четвертая глава учебника посвящена основам современного учения о растворах, знание которого необходимо врачу-стоматологу, поскольку 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-стоматологи знакомятся с физикохимией 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 физикохимии 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, протекающих при использовании полимерных материалов в восстановительной стоматологии. Девятая глава посвящена поли- и гетерофункциональным соединениям, участвующим в процессах жизнедеятельности, биологически важным гетероциклическим соединениям, а также закономерностям 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 общей химии с курсом стоматологического материаловедения Московской медицинской академии им. И. М. Сеченова за ценные замечания, а также рецензентам — профессору В. В. Давыдову и профессору Н. В. Зыку.

# Глава 1

## СТРОЕНИЕ АТОМА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ. ХИМИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

### 1.1. Современные представления о строении атома

*Атом* — это наименьшая частица химического элемента, являющаяся носителем его свойств.

Атом — электронейтральная система элементарных частиц, состоящая из 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*. Радиус атома определяется размером электронной оболочки, которая в соответствии с квантовомеханическими представлениями не имеет строго определенных границ. В ходе химических реакций ядра атомов не изменяются, но изменяется строение внешних электронных оболочек атома вследствие перераспределения электронов между взаимодействующими атомами.

*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 2 000 раз меньше массы самого легкого атома — атома водорода. Электроны образуют электронные оболочки атомов, которые определяют электрические, оптические и химические свойства атомов и молекул.

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. Шредингер, 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. Для электрона невозможно однозначно определить его положение (координаты) и импульс, т.е. траекторию 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  $m_s$ .

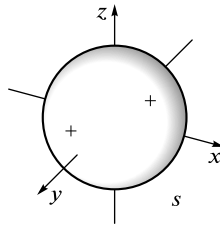
Последовательность заполнения электронами атомных орбиталей происходит в соответствии с общим принципом: стремлением любой системы к минимуму энергии. Этому принципу соответствуют три правила распределения электронов в атоме.

1. *Принцип наименьшей энергии*. Электроны в атоме, находясь в основном невозбужденном состоянии, распределяются по энергетическим уровням и подуровням так, чтобы их суммарная энергия, т.е. сумма квантовых чисел  $n + l$ , была наименьшей (*правило В. М. 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.

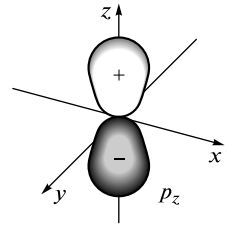
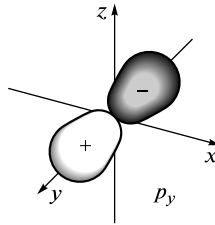
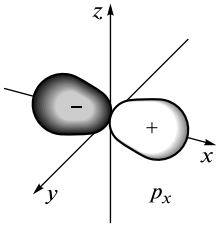
Например, сравнение энергий трех подуровней:  $4s$  ( $n + l = 4 + 0 = 4$ ),  $4p$  ( $n + l = 4 + 1 = 5$ ) и  $3d$  ( $n + l = 3 + 2 = 5$ ) позволяет определить порядок заполнения их электронами:  $4s < 3d < 4p$ .

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, находящихся на одной орбитали, должны иметь разные значения спинового квантового числа  $m_s$ .

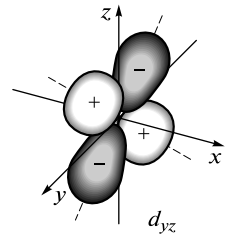
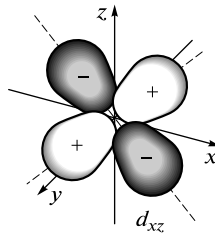
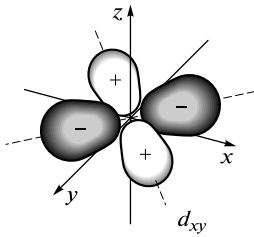
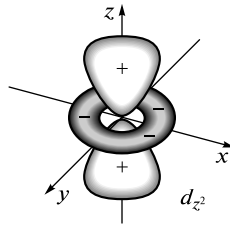
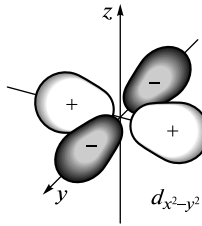
$l=0$   
(s)



$l=1$   
(p)



$l=2$   
(d)



$l=3$   
(f)

Пример одной  
из семи орбиталей

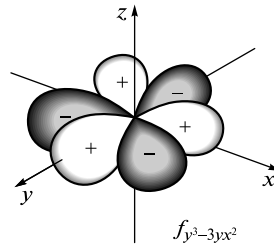


Рис. 1.1. Форма s-, p-, d- и f-орбиталей

## Квантовые числа электрона

Квантовое число (обозначение)	Значения	Характеризуемое свойство	Примечание
Главное ( $n$ )	1, 2, 3, ..., $\infty$	Энергия электронного уровня. Среднее расстояние от ядра	Определяет энергетический уровень, его емкость*. Энергетический уровень $n$ расщепляется на $n$ подуровней
Орбитальное ( $l$ )	0, 1, 2, ..., $n - 1$ (всего $n$ значений)	Форма орбитали	Определяет энергетический подуровень: $l = 0$ ( $s$ ) $l = 1$ ( $p$ ) $l = 2$ ( $d$ ) $l = 3$ ( $f$ )
Магнитное ( $m_l$ )	$-l, \dots, 0, \dots, +l$ (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  $2n^2$ .

Таким образом, атомная орбиталь может быть:

- вакантной — незаполненной электронами  $\square$ ;
- наполовину заполненной  $\uparrow$ , в этом случае спин максимален и равен  $+1/2$ , а электрон называют *неспаренным*;
- полностью заполненной  $\uparrow\downarrow$ ; ей соответствует минимальное значение спина, равное нулю ( $+1/2 - 1/2 = 0$ ), а электроны, имеющие антипараллельные спины, называют *электронной парой*.

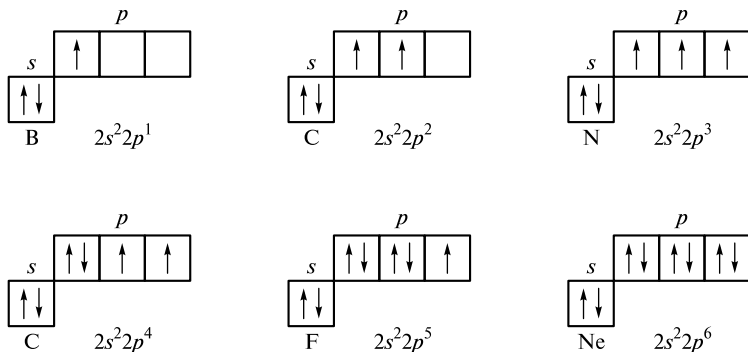
Принцип Паули определяет емкость ( $2n^2$ ) энергетического уровня с номером  $n$ , а также объясняет тождественность конфигура-



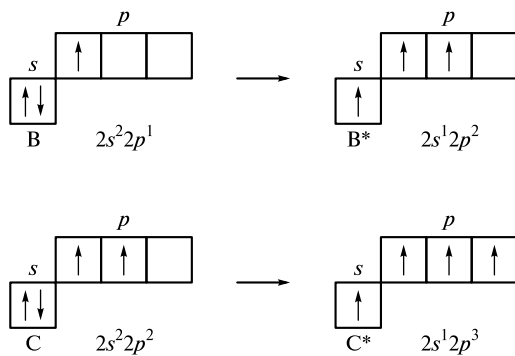
ций внешних электронных орбиталей атома в невозбужденном состоянии и, как следствие, периодичность свойств химических элементов.

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

Рассмотрим порядок заполнения электронами трех орбиталей  $2p$ -подуровня, учитывая только основное состояние атома:

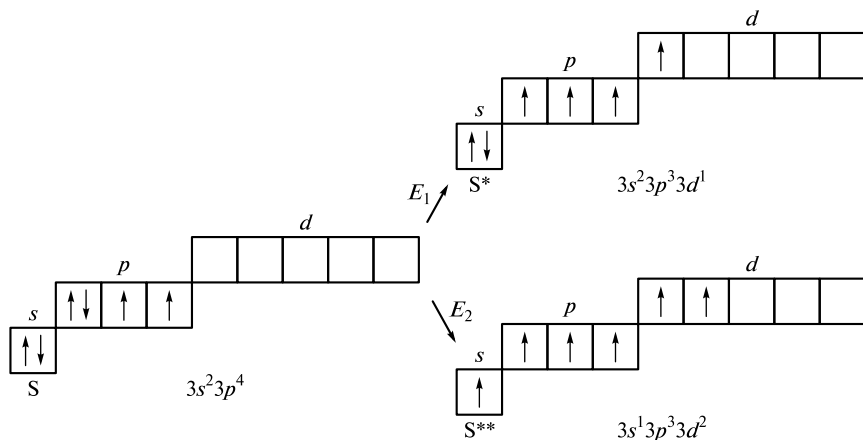


В некоторых случаях возможно распаривание электронов одного энергетического уровня и переход их с одного подуровня на другой. Такой переход атома из основного (отвечающего минимуму энергии) в возбужденное состояние возможен при условии, что на внешнем энергетическом уровне атома имеется вакантная орбиталь. В рассмотренном примере распаривание  $2s$ -электронов и переход их на  $2p$ -подуровень возможны для атомов бора и углерода (возбужденное состояние обозначено звездочкой):



При переходе в возбужденное состояние увеличивается число неспаренных электронов.

Распаривание электронов и их переход на другую, более высокую по энергии орбиталь требует 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 ( $S^*$ ) и второе возбужденное состояние ( $S^{**}$ ), требующее большей затраты энергии ( $E_2 > E_1$ ):



## 1.2. Химическая связь

### 1.2.1. Основные понятия

*Валентная электронная оболочка* атома — внешний энергетический уровень с наибольшей энергией, т. е. уровень, имеющий максимальное значение главного квантового числа  $n$ .

*Валентные электроны* — электроны, находящиеся на внешнем энергетическом уровне и потенциально способные участвовать в образовании химической связи между атомами.

*Электроотрицательность* — способность атома (атомного ядра) притягивать к себе электроны, связывающие его 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 более электроотрицательных атомов.

*Химическая связь* — совокупность сил и различных типов взаимодействий, в результате которых понижается общий запас энер-

гии системы по сравнению с энергией изолированных атомов и атомных групп, из которых она образовалась. Химическая связь определяет существование 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, а именно: электронная плотность в области связи 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 уравнивают 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 всеми атомами.

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 электронной плотности по отношению к обоим атомным центрам (ядрам) и равноудаленностью электронного облака от обоих ядер. Пре-

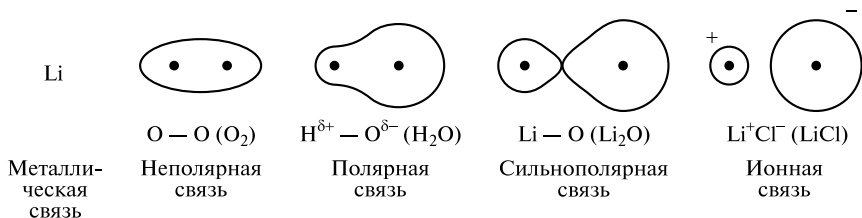


Рис. 1.2. Уменьшение степени делокализации (обобществления) электронов (точками • обозначены ядра атомов)

дельным случаем неполярной связи можно считать 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 электроны принадлежат только одному атому — аниону (рис. 1.2).

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

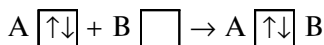
*Ковалентная связь* образуется между двумя и более атомами путем обобществления электронов, находящихся на валентных орбиталях атома. В соответствии с классической теорией валентности ковалентная связь может быть двухэлектронной и двухцентровой, т. е. каждой связи между двумя атомами соответствует одна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

Различают два способа образования ковалентной связи:

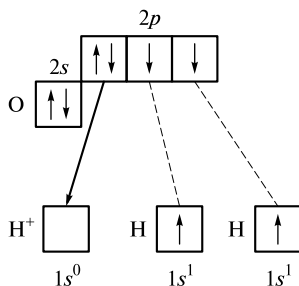
1) *обменный механизм*: связь образуется за счет двух неспаренных электронов на валентных орбиталях каждого из атомов:



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



Рассмотрим образование иона гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  из атомов кислорода и водорода:



Атом кислорода может образовать три связи, две из которых с атомами водорода по обменному механизму (показаны пунктиром) и одну связь с протоном (ионом водорода) по донорно-акцепторному механизму (показана сплошной линией со 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  $\sigma$  (сигма)- и  $\pi$  (пи)-типа\*. Если максимальная электронная плотность находится на линии связывания двух атомных ядер, такую связь называют  $\sigma$ -связью (рис. 1.3, а); при этом вид перекрывающихся атомных орбиталей не имеет значения (орбитали  $s-s$ ,  $s-p$  или  $p-p$ ). Если электронная плотность связи находится вне линии связывания ядер, такую связь называют  $\pi$ -связью (рис. 1.3, б).  $\pi$ -Связь формируется при боковом перекрывании негибридизованных  $p$ -орбиталей по обе стороны от линии связывания атомов, а  $\pi$ -электронное облако располагается над и под плоскостью связи.

Наибольшей прочностью обладает  $\sigma$ -связь. С повышением кратности однотипных связей возрастает прочность и уменьшается длина связи.

В органических соединениях может также реализоваться  $\tau$  (тау)-связь, или *банановая связь*, — связь  $\sigma$ -типа с той лишь разницей,

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

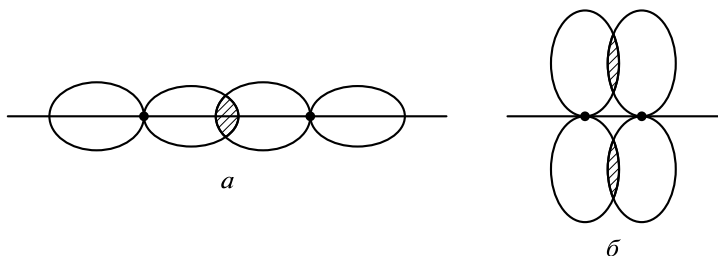


Рис. 1.3 Образование  $\sigma$ -связи (а) и  $\pi$ -связи (б) при перекрывании  $p_x$ - и  $p_z$ -орбиталей

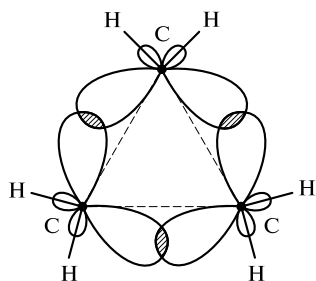


Рис. 1.4. Образование  $\tau$ -связи между атомами углерода в молекуле циклопропана

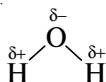
что в  $\tau$ -связи не достигается максимальное перекрывание. Атомные орбитали, участвующие в формировании  $\tau$ -связи, отклонены от межъядерной оси. Примером служит связь между атомами углерода в молекуле циклопропана  $C_3H_6$  (рис. 1.4). В этом случае валентный угол (угол между ядрами связываемых атомов) составляет  $106^\circ$ , что больше угла в правильном треугольнике ( $60^\circ$ ), но меньше тетраэдрического ( $109,5^\circ$ ).

### 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  $\mu$  или разностью электроотрицательностей атомов).

*Энергия связи* — это энергия, необходимая для разрыва связи, т. е. для диссоциации молекулы на отдельные атомы (в двухатомной молекуле). Энергия связи равна разности полной энергии молекулы и суммы энергий изолированных атомов (в многоатомной молекуле). 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 заряда в ней, т.е. образованием диполя. Например, связи С—О и Н—О являются полярными; молекула  $\text{CO}_2$  — неполярная (диполь не образуется) вследствие линейного строения:  $\overset{\delta-}{\text{O}}=\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{O}}$ . Здесь символом  $\delta$  обозначен частичный заряд, возникающий на атомах вследствие перераспределения электронной плотности из-за разницы в электроотрицательностях. Молекула  $\text{H}_2\text{O}$  полярная (диполь):



**Поляризуемость связи** — 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. Электроотрицательности атомов: чем меньше электроотрицательности атомов, тем легче поляризуется связь.

3. Природа связи: чем больше кратность связи, тем легче она поляризуется. Двойные и тройные связи, образующиеся с участием  $\pi$ -электронов, поляризуются легче, чем одинарные связи. Легкополяризуемые атомы называют «мягкими», труднополяризуемые — «жесткими».

Особенности ковалентной связи позволяют выделить свойства, присущие только ей.

**Насыщаемость связи** — существование для каждого атома некоторого предельного числа двухцентровых двухэлектронных связей, необязательно совпадающего с валентностью.

**Направленность связи** — ориентация связи в пространстве относительно других связей. Если в образовании связи принимают участие электроны  $p$ -,  $d$ - или  $f$ -орбиталей, то связь будет направленной. Направленность ковалентной связи определяет пространственное строение\*, так называемую геометрию молекул, ионов, радикалов; последняя в свою очередь хорошо описывается с помощью представлений о возбуждении атома и о гибридизации атомных орбиталей.

\* Только  $\sigma$ -связь определяет геометрическое строение молекул.

**Гибридизация** — это комбинация (смешение) атомных орбиталей одного атома по форме и энергии, происходящая в случаях, когда в образовании связи участвуют электроны разных подуровней. В результате гибридизации происходит выравнивание размеров и энергий орбиталей разных типов и образуется набор эквивалентных *гибридизованных* орбиталей.

Гибридизованные орбитали участвуют в образовании только  $\sigma$ -связи; негибридизованные орбитали атома могут образовывать как  $\sigma$ -, так и  $\pi$ -связи.

Так, при возбуждении атома углерода:  $C(2s^2 2p^2) \rightarrow C^*(2s^1 2p^3)$  число неспаренных электронов становится равным четырем, т.е. такой атом может образовать максимально четыре ковалентные связи по обменному механизму с участием электронов  $s$ - и  $p$ -орбиталей. В этом случае четыре связи должны отличаться по энергии и длине. В действительности такой неравноценности связей не наблюдается. Для преодоления этого противоречия используют представление о гибридизации: смешение одной  $s$ - и трех  $p$ -орбиталей приведет к возникновению четырех новых гибридизованных орбиталей. В этом случае тип гибридизации называется  $sp^3$  (табл. 1.2). Четыре гибридизованные орбитали вследствие отталкивания электронов в пространстве образуют тетраэдр. Валентный угол (угол между направлениями связей) составляет около  $109,5^\circ$  (рис. 1.5).

Аналогично гибридизация одной  $s$ - и двух  $p$ -орбиталей атома углерода приводит к образованию трех гибридизованных  $sp^2$ -орбиталей, образующих в пространстве правильный плоский треугольник. Четвертая (негибридизованная)  $p_z$ -орбиталь располагается под углом  $90^\circ$  к плоскости треугольника (рис. 1.6, а).

Таблица 1.2

**Примеры частиц (молекул и ионов) с различным типом гибридизации атомных орбиталей**

Тип гибридизации	Орбитали, участвующие в гибридизации	Геометрическая форма молекул (ионов)	Примеры
$sp^3$	$1s + 3p$	Тетраэдрическая	$CH_4, PO_4^{3-}, NH_4^+$
$sp^2$	$1s + 2p$	Треугольная	$C_2H_4, NO_3^-, BF_3$
$sp$	$1s + 1p$	Линейная	$C_2H_2, BeCl_2, [Ag(NH_3)_2]^+$
$sp^2 d$	$1s + 2p + 1d$	Плоскоквадратная	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}, [Pt(NH_3)_2Cl_2]$
$sp^3 d^2$	$1s + 3p + 2d$	Октаэдрическая	$[Fe(CN)_6]^{3-}, [Co(NH_3)_6]^{3+}, [FeF_6]^{3-}$



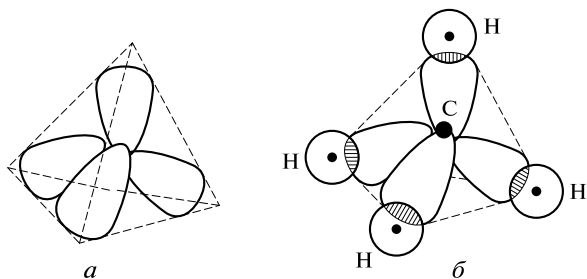


Рис. 1.5. Тетраэдрические модели атома углерода в состоянии  $sp^3$ -гибридизации (а) и молекулы метана (б)

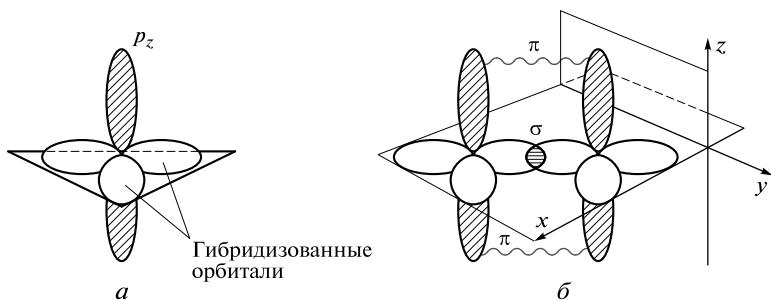


Рис. 1.6. Модель атома углерода в состоянии  $sp^2$ -гибридизации (а) и модель образования двойной связи  $C=C$  (б); негибридизованные  $p$ -орбитали заштрихованы

В образовании двойной углерод-углеродной связи участвуют как гибридные орбитали (образуется  $\sigma$ -связь), так и негибридизованные  $p_z$ -орбитали атома углерода (образуется  $\pi$ -связь) (рис. 1.6, б). Таким образом, двойная связь представляет собой комбинацию  $\sigma$ - и  $\pi$ -связи.

Тройная углерод-углеродная связь  $C\equiv C$  — представляет сочетание одной  $\sigma$ -связи, образованной за счет  $sp$ -гибридизованных атомных орбиталей, и двух  $\pi$ -связей, образованных за счет негибридизованных  $p_x$ - и  $p_z$ -орбиталей, находящихся во взаимно перпендикулярных плоскостях (рис. 1.7).

Применение методов квантовой химии к описанию ковалентной связи привело к значительному обогащению и расширению этого понятия по сравнению с классической теорией валентности, в частности такими представлениями, как многоцентровая связь, сопряжение связей, теория резонанса и т. д.

**Многоцентровая связь** — ковалентная связь, при образовании которой электронные пары связи распределены в пространстве трех и более атомных центров молекулы. В частности, образова-

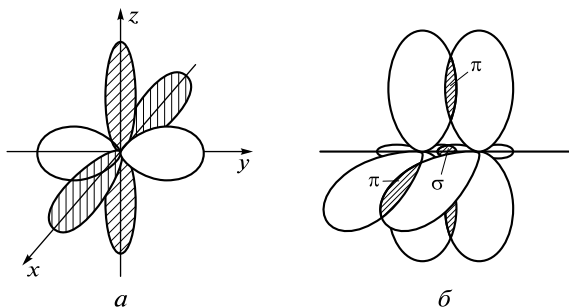


Рис. 1.7. Модель атома углерода в состоянии  $sp$ -гибридизации (а) и модель образования тройной связи  $\text{—C}\equiv\text{C—}$  (б)

ние многоцентровой связи происходит, когда имеет место сопряжение связей.

*Сопряжение связей* — тип электронного взаимодействия в соединениях, в которых простые связи чередуются с кратными связями и (или) атомами (азота, кислорода, серы и др.) с неподеленной электронной парой. В таких системах  $\pi$ -перекрывание орбиталей осуществляется между всеми атомами, а не попарно. В результате образуется общая (многоцентровая) *делокализованная  $\pi$ -орбиталь*.

Рассмотрим в качестве примера простейшую систему сопряжения — молекулу бутадиена-1,3:



Однако такая структурная формула не отражает происходящего дополнительного перекрывания  $p_z$ -орбиталей атомов с образованием общего делокализованного  $\pi$ -электронного облака (зигзагообразная линия) и четырехцентровой четырехэлектронной системы:



В результате сопряжения происходит усреднение длины одинарных и двойных связей, а также выделение энергии и повышение термодинамической стабильности молекулы.

Таким образом, сопряжение связей приводит к частичному или полному выравниванию порядка (кратности) и длин связей по всей сопряженной системе, а также к повышению термодинами-

ческой устойчивости соединений. Особенно выражен этот эффект в ароматических системах.

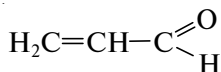
*Ароматические системы* — это плоские циклические полиеновые структуры с числом  $\pi$ -электронов, равным  $4n + 2$  (*критерий ароматичности Хюккеля*), где  $n = 1, 2, 3, \dots$

Чем длиннее цепь сопряжения, тем выше устойчивость соединения; наиболее устойчива замкнутая (циклическая) система сопряжения. Так, *энергия сопряжения (энергия делокализации)* — энергия, выделяющаяся при образовании сопряженной системы, для бутадиена-1,3 составляет 15 кДж/моль, для бензола — 150 кДж/моль. Ароматическая макроциклическая сопряженная система порфина (см. с. 27) содержит 26 обобществленных электронов ( $n = 6$ ) и характеризуется энергией делокализации 1 045 кДж/моль.

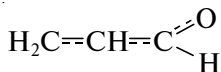
Выделяют два типа сопряжения:  $\pi, \pi$ -сопряжение и  $p, \pi$ -сопряжение. При  $\pi, \pi$ -сопряжении негибридизованные  $p$ -орбитали каждого атома перпендикулярны плоскости  $\sigma$ -скелета и параллельны друг другу, что создает условия для их взаимного перекрывания и образования единого  $\pi$ -электронного облака. При  $\pi, \pi$ -сопряжении имеет место частичное перекрывание  $\pi$ -молекулярной орбитали по обе стороны одинарной связи.

При  $p, \pi$ -сопряжении орбитали двойных или тройных  $\pi$ -связей перекрываются с  $p$ -орбиталью соседнего атома и образуется единая делокализованная система  $\pi$ -электронов. В случае  $p, \pi$ -сопряжения происходит частичное перекрывание  $\pi$ -молекулярной орбитали и неподеленной электронной пары на  $p$ -орбитали.

К  $\pi, \pi$ -сопряженным системам относят полиеновые структуры, содержащие двойные углерод-углеродные связи (например, молекулы бутадиена и бензола), а также двойные связи углерод — гетероатом, например молекула акролеина

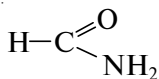


$\pi, \pi$ -Сопряженная система охватывает четыре атома, что можно графически изобразить так (система  $\pi, \pi$ -сопряжения указана пунктирными линиями):

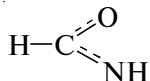
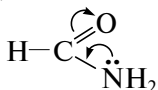


К  $p, \pi$ -сопряженным системам относят частицы, в которых двойная связь и атом с неподеленной электронной парой разделены простой связью. Такое сопряжение осуществляется в молекулах, содержащих фрагмент  $\text{C}=\text{C}-\text{X}$ , где  $\text{X}$  — гетероатом, имеющий

свободную пару электронов на атомной  $p$ -орбитали. Так, в молекуле формамида



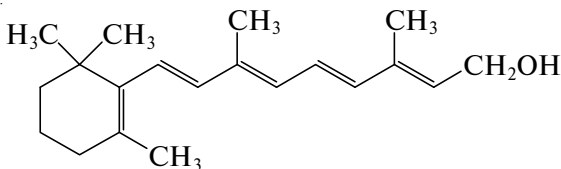
$p, \pi$ -сопряженная система включает атомы кислорода, углерода и азота. Графически образование сопряженной системы изображают изогнутыми стрелками или пунктиром (как и в случае  $\pi, \pi$ -сопряжения):



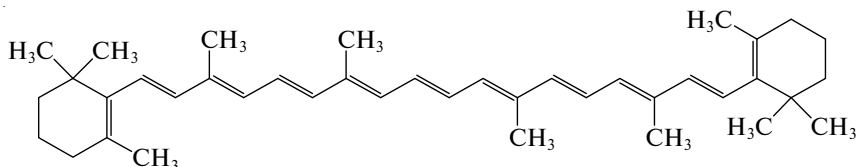
В данном случае сопряженная система трехцентровая, четырехэлектронная.

Многие соединения, обладающие выраженной биологической активностью, участвующие в процессах метаболизма, включают систему сопряжения.

Так, сопряженная система ретинола (витамин  $A_1$ ) содержит 10 атомов:



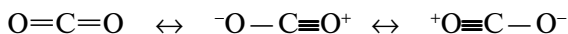
Сопряженная система  $\beta$ -каротина содержит 22 атома:



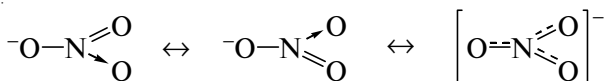
Для молекул и многоатомных ионов, строение которых можно изобразить с помощью нескольких равноценных структурных формул, реальное геометрическое и электронное строение не соответствует ни одной из структур, а является промежуточным между ними. В этом случае говорят о *резонансных структурах* (Л. Полинг, 1932). Резонанс структур (обозначается символом  $\leftrightarrow$ ) при-

водит к стабилизации основного состояния молекулы или иона, которая тем выше, чем больше структур участвует в резонансе и чем меньше их энергия; например:

- молекула  $\text{CO}_2$



- ион  $\text{NO}_3^-$



Преимущество использования резонансных структур заключается в их простоте и наглядности.

### 1.2.4. Межмолекулярные взаимодействия

**Силы Ван-дер-Ваальса.** Это силы притяжения между нейтральными частицами вещества в газообразном, жидком или твердом состоянии как между полярными, так и между неполярными молекулами.

*Взаимодействие между полярными молекулами.* Полярная молекула — диполь — ориентирует вокруг себя окружающие молекулы, при этом образуются не только пары, но и группы молекул — *ассоциаты*, число частиц в которых зависит от полярности частиц и температуры. Электростатическое взаимодействие между полярными молекулами называют *ориентационным эффектом* (рис. 1.8, а).

*Взаимодействие между полярными и неполярными молекулами.* Электрическое поле полярных молекул создает (индуцирует) диполи в неполярных молекулах; последние часто называют «наведенными диполями» (рис. 1.8, б; показаны пунктиром). Таким образом, под действием электрического поля диполя происходит поляризация связей в неполярной молекуле. Такое взаимодействие между молекулами называют *индукционным эффектом*.

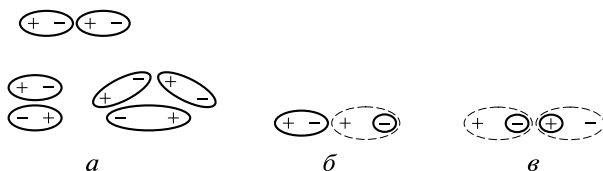


Рис. 1.8. Виды (а—в) межмолекулярного взаимодействия (ван-дер-ваальсовы силы)