

Кафедра биологической химии с курсами медицинской,
фармакологической и токсикологической химии

Тема: Понятие биогенности химических элементов

Лекция №4 для студентов 1 курса,
обучающихся по специальности
060101-Лечебное дело

Лектор: к.б.н. доцент
Оловянная Раиса Яковлевна

Красноярск, 2016

Актуальность

- Элементы, необходимые для построения и жизнедеятельности клеток и организмов, называют биогенными элементами.
- К жизненно необходимым макроэлементам относят **s-элементы** 1-го (водород), третьего (натрий, магний) и четвертого (калий, кальций) периодов, а также **p-элементы** второго (углерод, азот, кислород) и третьего (фосфор, сера, хлор) периодов.

Актуальность

- Основу всех живых систем составляют шесть элементов: углерод, водород, кислород, азот, фосфор, сера, получивших название **органогенов** (их 97%).
- Знания электронного строения атомов-органогенов и химических связей являются фундаментом, на котором можно создать новые знания, касающиеся свойств и функций органических соединений.

Цель лекции

- Показать **подход** для изучения свойств биогенных элементов, исходя из представления об электронном строении атома и положения в таблице Менделеева.
- Уделить **внимание электронному строению атомов-органогенов и химических связей** как основе для последующего изучения сложных процессов обмена веществ в организме.

План лекции

1. Актуальность темы
2. Электронные конфигурации атомов биогенных элементов
3. Гибридизация атомных орбиталей
4. Ковалентные связи σ - и π - типа и структура молекул.
5. Выводы

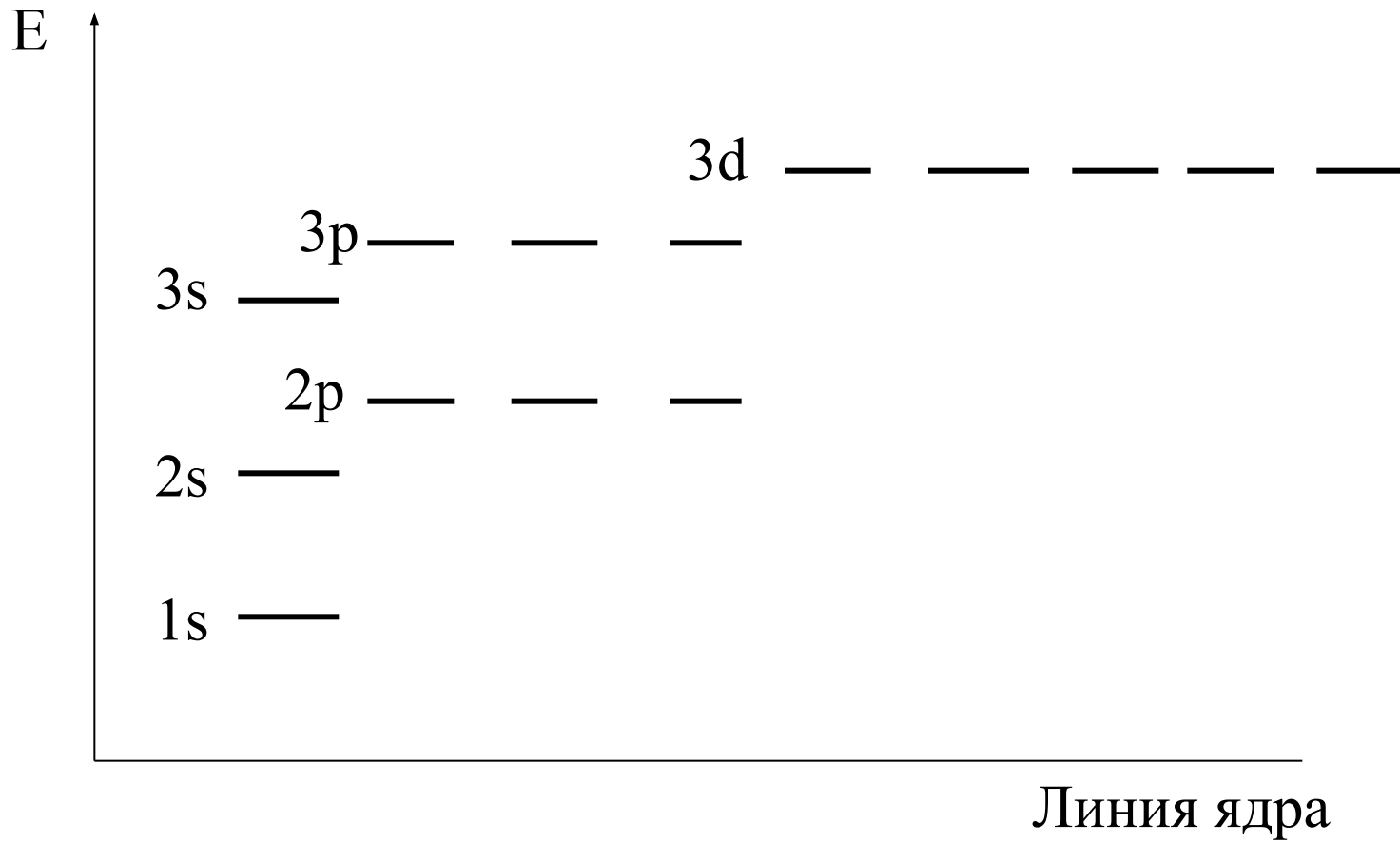
Атомная орбиталь (АО)

- **АО - это область пространства в окрестности ядра, где имеется максимальная вероятность (95 %) найти данный электрон в данный момент времени.**
- **Отсюда следует, что АО имеет определенные пространственные характеристики: размер, форму и направление в пространстве, которые задаются с помощью трёх квантовых чисел: главного (n), побочного, или орбитального (ℓ) и магнитного (m).**

Квантовые числа

Вид	Название	Что характеризует?	Как характеризует?	Примеры	
n	Главное квантовое число	Удаленность АО от ядра (размеры АО)	С помощью ряда целых чисел: 1, 2, 3, ..., n	1	2
ℓ	Орбитальное квантовое число	Форму орбитали	С помощью ряда целых чисел: 0, 1, 2, ..., $n-1$, для каждого n	0 (s) шар	0, 1 (s) (p) шар гантель
m	Магнитное квантовое число	Направление орбитали в пространстве	С помощью ряда целых чисел: - ℓ , ..., 0, ... + ℓ для каждого ℓ	0 нет направлений	-1, 0, +1 три направления

Энергетическая схема орбиталей



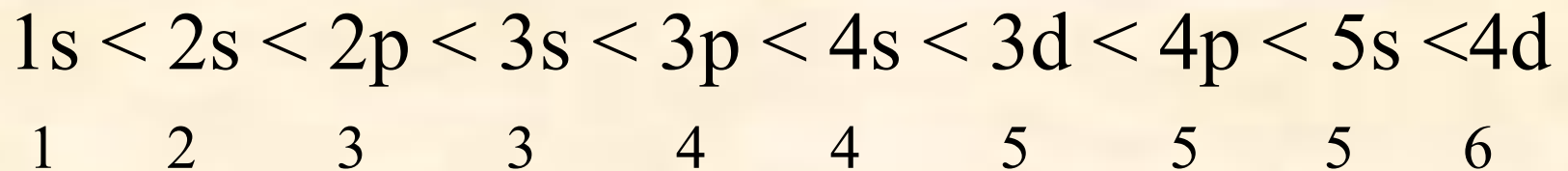
Заселение орбиталей электронами – в соответствии с тремя принципами

- Принцип Паули (запрет Паули)
- Принцип Гунда (запрет Гунда)
- Принцип наименьшей энергии.

Принцип наименьшей энергии (правило Клечковского)

- Электроны заселяют орбитали так, чтобы их общая энергия была минимальной.
- **Общая энергия электрона** отражается суммой двух квантовых чисел: $n + \ell$.

В соответствии с этой суммой орбитали можно расположить в ряд по возрастанию энергии:



Если сумма двух квантовых чисел одинакова, то предпочтение при заселении электронами отдается меньшему главному квантовому числу.

Проскоки (провалы) электронов

- При заселении d (или f)-орбиталей устойчивым считается состояние, при котором эти d (или f)-орбитали заполнены наполовину или на 100 %.
- Если для достижения такого состояния не хватает только одного электрона, то происходят **проскок электрона с нижерасположенной по энергии АО на ту (вышерасположенную по энергии), где обнаружена эта нехватка.**

Примеры проскоков

- Так, у атома хрома, согласно принципам заселения, электронная конфигурация внешнего валентного уровня должна была быть $\text{Cr} - 3d^4 4s^2$. На самом деле, для основного состояния атома хрома характерна конфигурация $\text{Cr} - 3d^5 4s^1$.
Т.е., электрон проскочил с 4s-АО на 3d-АО.

продолжаем

- Аналогично, электронная конфигурация внешнего валентного уровня атома меди должна быть $\text{Cu} - 3d^9 4s^2$.

На самом деле, - $\text{Cu} - 3d^{10} 4s^1$.

То, что называют «проскоком» *с позиций энергетики*, можно назвать «провалом» *с позиций расстояния от ядра*: электрон «проваливается» с внешнего уровня на предвнешний подуровень.

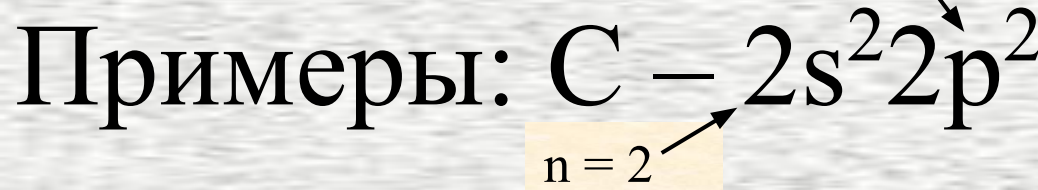
Валентные электроны

- **Валентные электроны** – это электроны внешнего уровня и незавершенного предвнешнего подуровня.
- Именно эти электроны определяют химические свойства соединений
- Именно эти электроны участвуют в образовании химических связей.
- ***Число валентных электронов*** показывается **номером группы** в периодической системе элементов (ПСЭ) Менделеева.

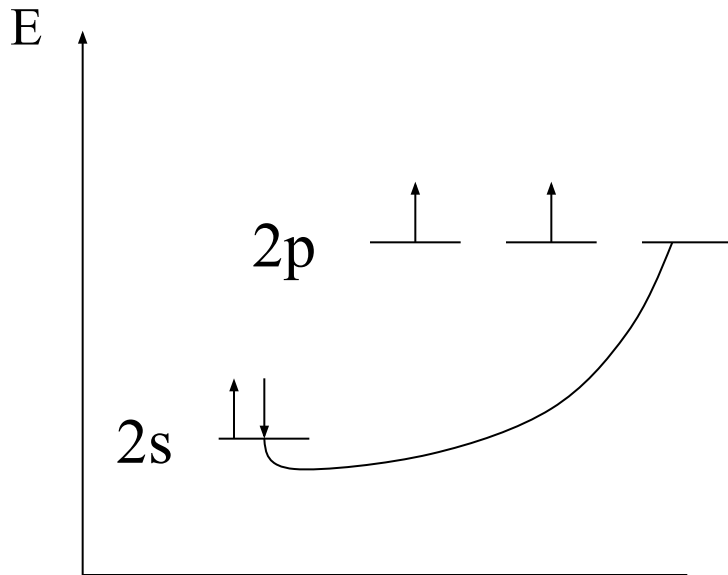
Конфигурации валентных электронов атома

- также определяются положением элемента в таблице Менделеева.
- При этом используются:
 - **номер периода** (он соответствует максимальному главному квантовому числу, или числу энергетических уровней, или номеру внешнего валентного уровня)
 - **принадлежность к семейству** (s, p, d, f-элемент) – определяется по тому энергетическому подуровню, который заполняется последним.
Каждое семейство в ПСЭ имеет свой цвет.
 - **положение (позиция) элемента в данном семействе** – указывает на число электронов на соответствующем подуровне.

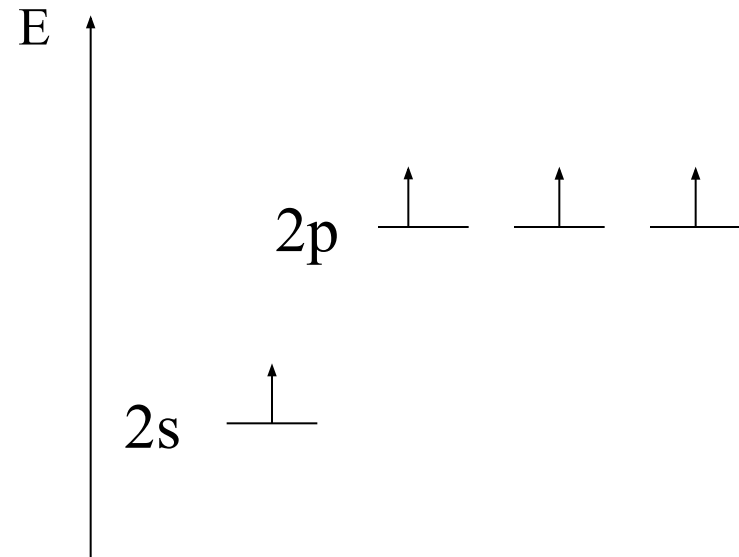
р-элемент, 2-я позиция, IV-группа



$n = 2$



Основное состояние



Возбужденное состояние

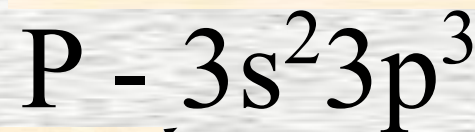
Вот почему углерод четырехвалентен, а не двухвалентен.

p-элемент, 3-я позиция, V-группа

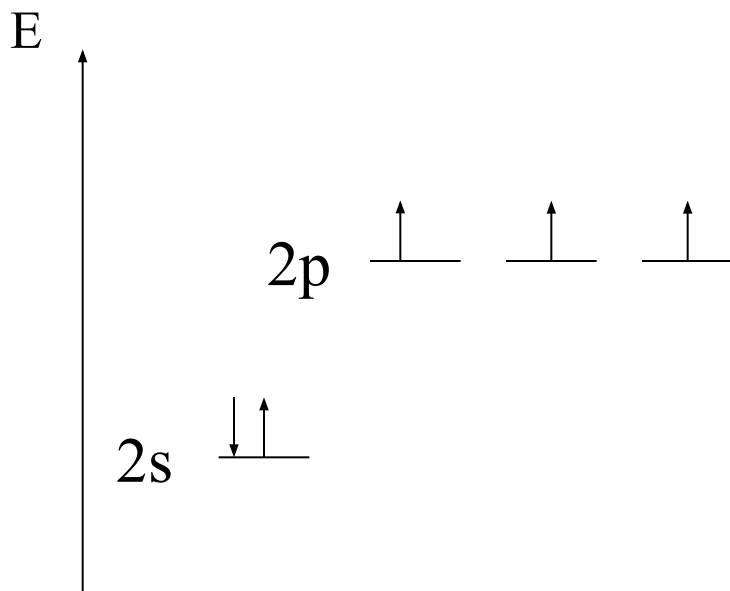


n = 2

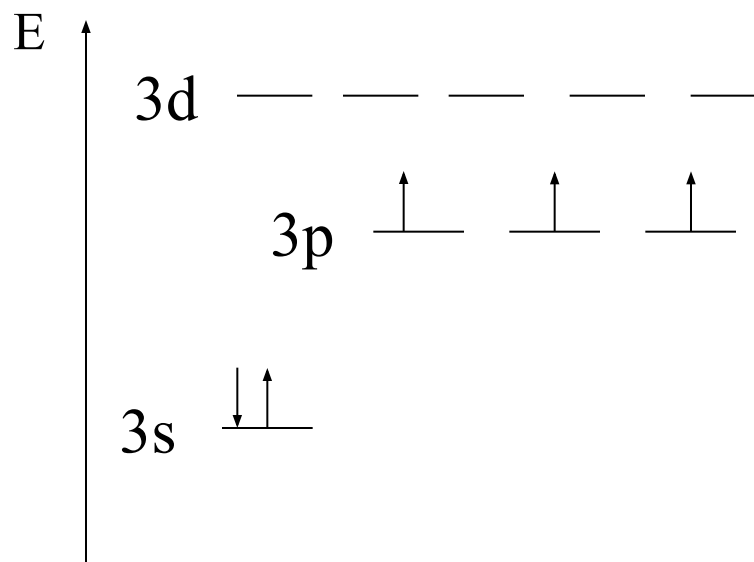
p-элемент, 3-я позиция, V-группа



n = 3



Азот трехвалентен,
либо
четырековалентен,
но не пятивалентен



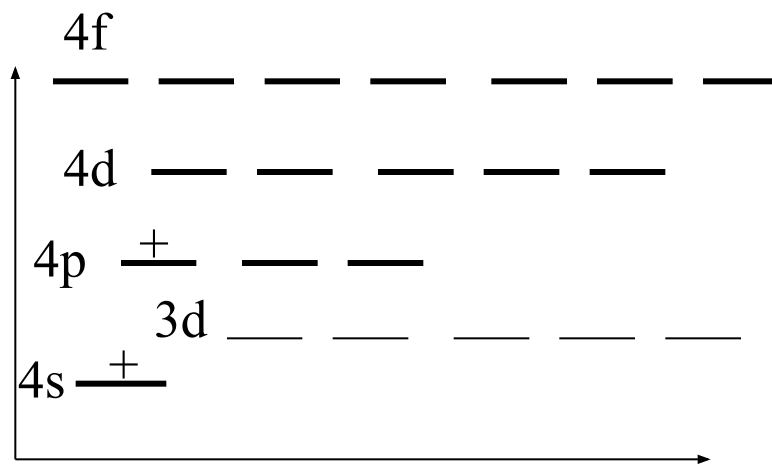
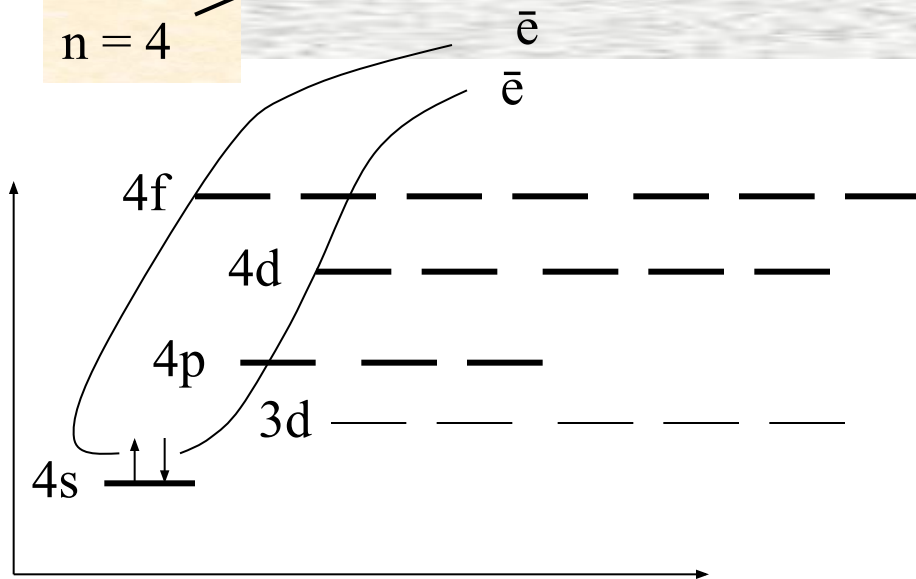
Фосфор трехвалентен,
либо пятивалентен (при
распаривании электронов в
состоянии возбуждения)

S-элемент, 2-я позиция, II гр.



$n = 4$

\bar{e}
 \bar{e}



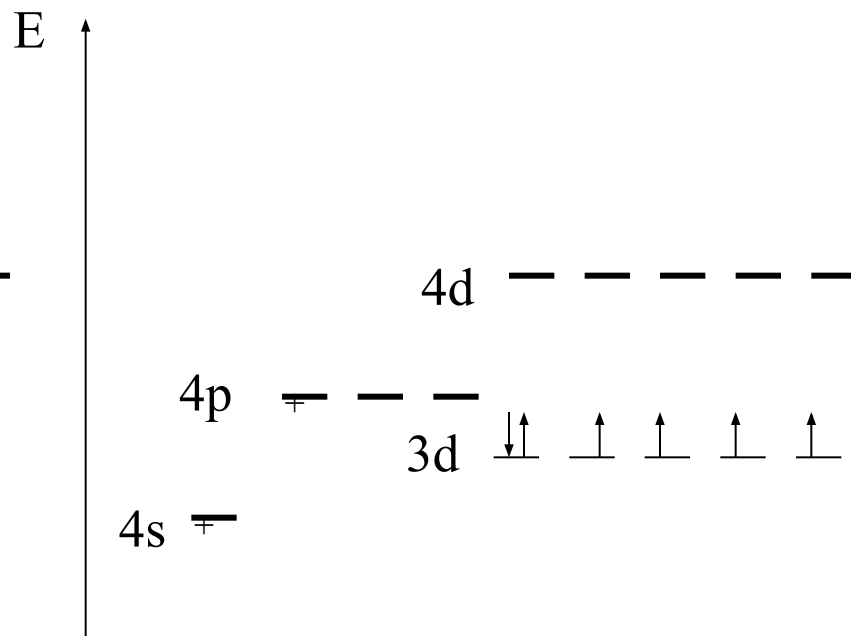
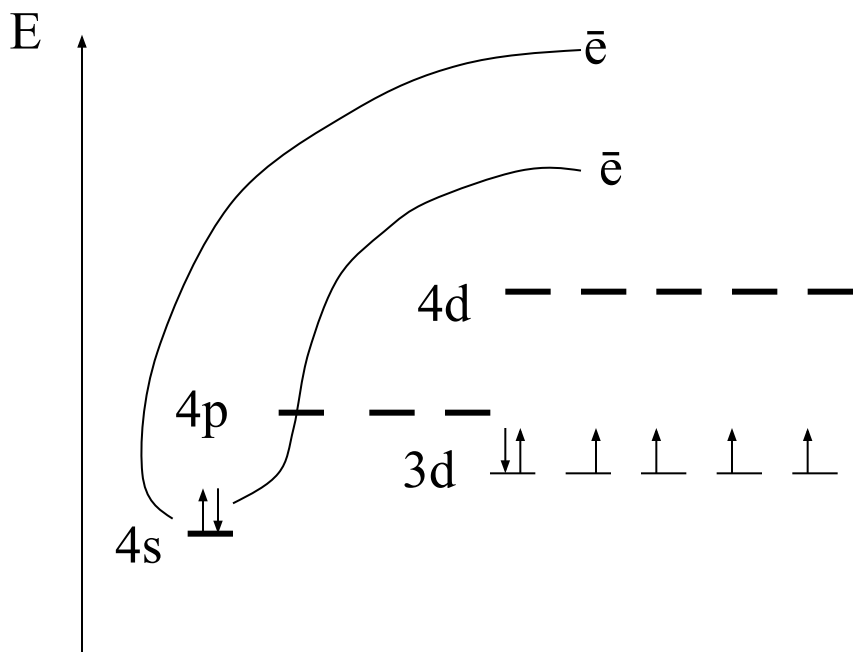
При возбуждении электроны легко распариваются и **легко теряются**, т.к. это даст выход на устойчивое состояние – октет электронов, но уже предвнешнего уровня ($3s^23p^6$)

АО валентного уровня вакантны и могут принимать атомы – доноры электронных пар (лиганды). Это приведет к образованию комплексов.

d-элемент, 6-я позиция, VIII-гр.



n = 4



Такое железо способно легко образовывать комплексы. Оно встречается в различных гемпротеидах, в том числе гемоглобине и миоглобине

Химическая связь

- Это электростатическое **взаимодействие** между атомами **с участием валентных электронов**, сопровождающее выделением энергии от 20 до 1000 кДж/моль
- Образование химической связи может приводить к перестройке электронной конфигурации внешнего уровня (**I**), а может и не изменять эту конфигурацию (**II**).

I группа группа

II

- Ионная
- Ковалентная
- Металлическая

- ❖ **Ионная связь** возникает между двумя противоположно заряженными частицами – ионами. В ней участвуют обычно металл и неметалл.
- ❖ **Металлическая связь** возникает за счет *взаимного перемещения валентных электронов* одного атома на вакантные орбитали другого атома. Возникающие электронные потоки удерживают ядра атомов.

- Водородная
- Вандер-ваальсовы взаимодействия (в частности, гидрофобные)

- ❖ **Водородная связь** – это связь с помощью водорода между двумя ЭО-атомами. Один является донором водорода (хотя и не отпускает его), а другой ЭО-атом является акцептором водорода (хотя и не принимает его). Таким образом, в основе водородной связи лежит *слабое кислотно-основное взаимодействие*.

Ковалентная связь

- Это связь *с помощью* пары электронов, **общих** для обоих атомов. Причина образования ковалентной связи – это стремление достроить конфигурацию своего внешнего уровня до октета ($8\bar{e}$) или дуплета (в случае $H\cdot$)
- Основные характеристики ковалентной связи – это её **энергия и длина**.

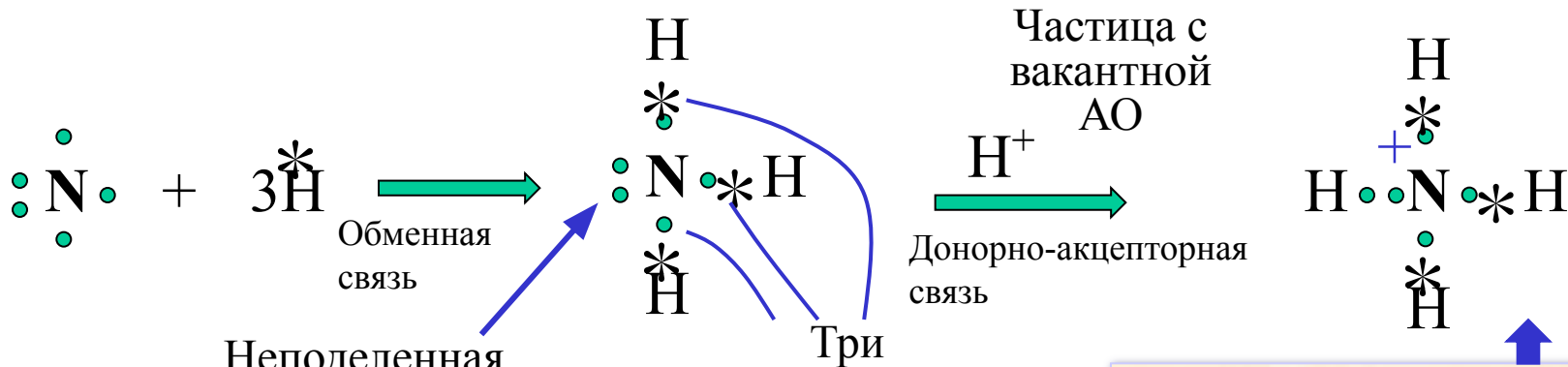
Метод ВС

- Ковалентная связь образуется путем перекрывания двух *валентных АО* атомов-партнеров так, что в **общее пользование** поступает *пара электронов* и выделяется энергия, называемая энергией связи. **Чем больше эта энергия, тем прочнее связь.**
- Если перекрываются *две одноэлектронные АО*, то такую **ковалентную связь называют** обычной, *обменной*, или «образованной по обменному механизму»

продолжаем

- Если же в перекрывание вступает *двухэлектронная АО* одного атома *и вакантная АО* другого атома, то такую ковалентную связь называют *донорно-акцепторной*, или «образованной по донорно-акцепторному механизму».

Проиллюстрируем оба механизма обобщения электронных пар (обменный и донорно-акцепторный) с помощью **формул Льюиса**



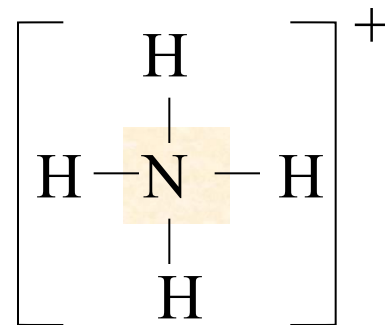
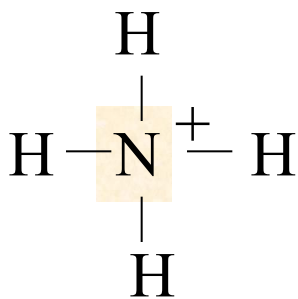
Формальный заряд атома N в молекуле NH_3 равен 0, так как на азот здесь приходится $5\bar{e}$, что совпадает с числом валентных электронов в изолированном атоме.

Формальный заряд атома H во всех соединениях равен нулю, так как на водород приходится $1\bar{e}$, как и в изолированном атоме

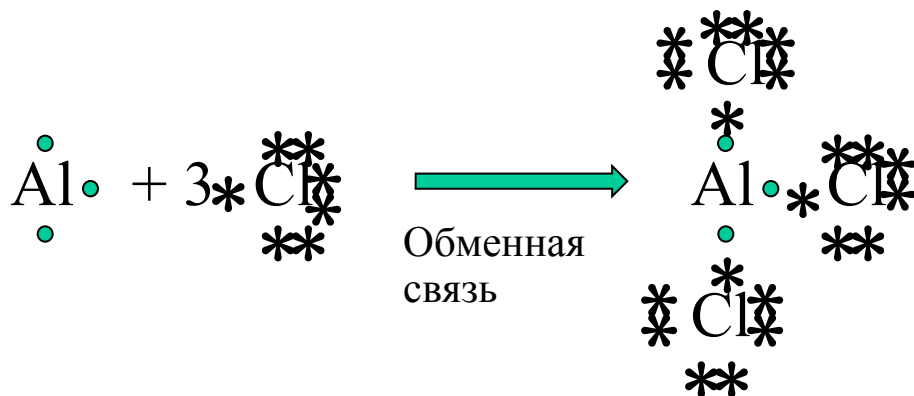
Все 4 электронных пары - поделенные и образуют 4 ковалентных связи, одна из которых донорно-акцепторная. На донорный атом N в этом соединении формально приходится $4\bar{e}$ вместо 5-ти в изолированном атоме. Поэтому атом N здесь получает формальный положительный заряд (+1, нехватка $1\bar{e}$).

Итак, образование донорно-акцепторной связи в катионе аммония, в отличие от образования обменной связи, приводит к изменению формального заряда атомов.

Формулу катиона аммония, однако, можно написать двояко: указывая формальный заряд азота (предельная структура) или указывая реальный заряд всей частицы (усредненная структура).

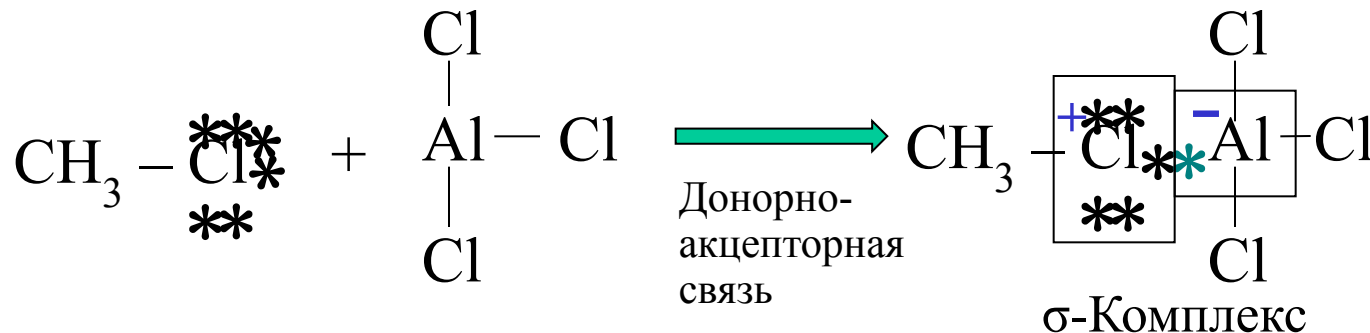


Можно привести ещё один пример



Формальный заряд атома **Al** в молекуле AlCl_3 равен **0**, так как число электронов у него формально сохранилось равным **3**, как и было у изолированного атома

Формальный заряд атома **Cl** в молекуле AlCl_3 равен также **0**, так как и его число электронов тоже сохранилось – **7**, как и у изолированного атома



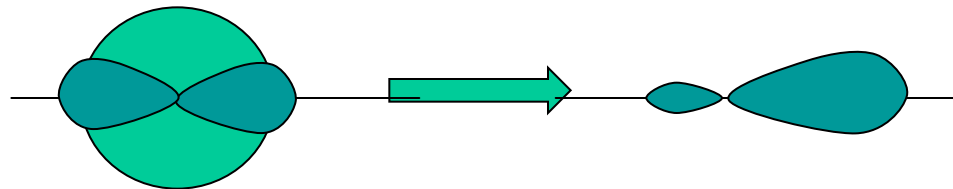
Формальный заряд атома **Cl** в σ -компл. равен **+1** (**6 e**)

Формальный заряд атома **Al** в σ -комплексе равен **-1**, так как здесь на атом алюминия приходится один лишний электрон («чужой»): **4 e** вместо **3**.

Гибридизация АО

- **Гибридизация** – это смешивание АО разной формы, а значит и энергии (в пределах валентного уровня) и образование одинаковых по форме, а значит и энергии АО.

При смешивании чистых s-АО и p-АО образуются гибридные АО:



Наиболее распространенные типы гибридизации АО

Гибридизация	Формула	Структура σ -скелета
sp	$1s + 1p = 2 sp$ (2 σ -АО)	Линейная
sp^2	$1s + 2p = 3 sp^2$ (3 σ -АО)	Плоская
sp^3	$1s + 3p = 4 sp^3$ (4 σ -АО)	Тетраэдрическая
sp^3d^2	$1s + 3p + 2d = 6 sp^3d^2$ (6 σ -АО)	Октаэдрическая
d^2sp	$2d + 1s + 1p = 4 d^2sp$ (4 σ -АО)	Плоский квадрат ₂₉

Рис. 3. Энергетическая схема гибридизации АО элементов второго периода (В, С, N, O, F)

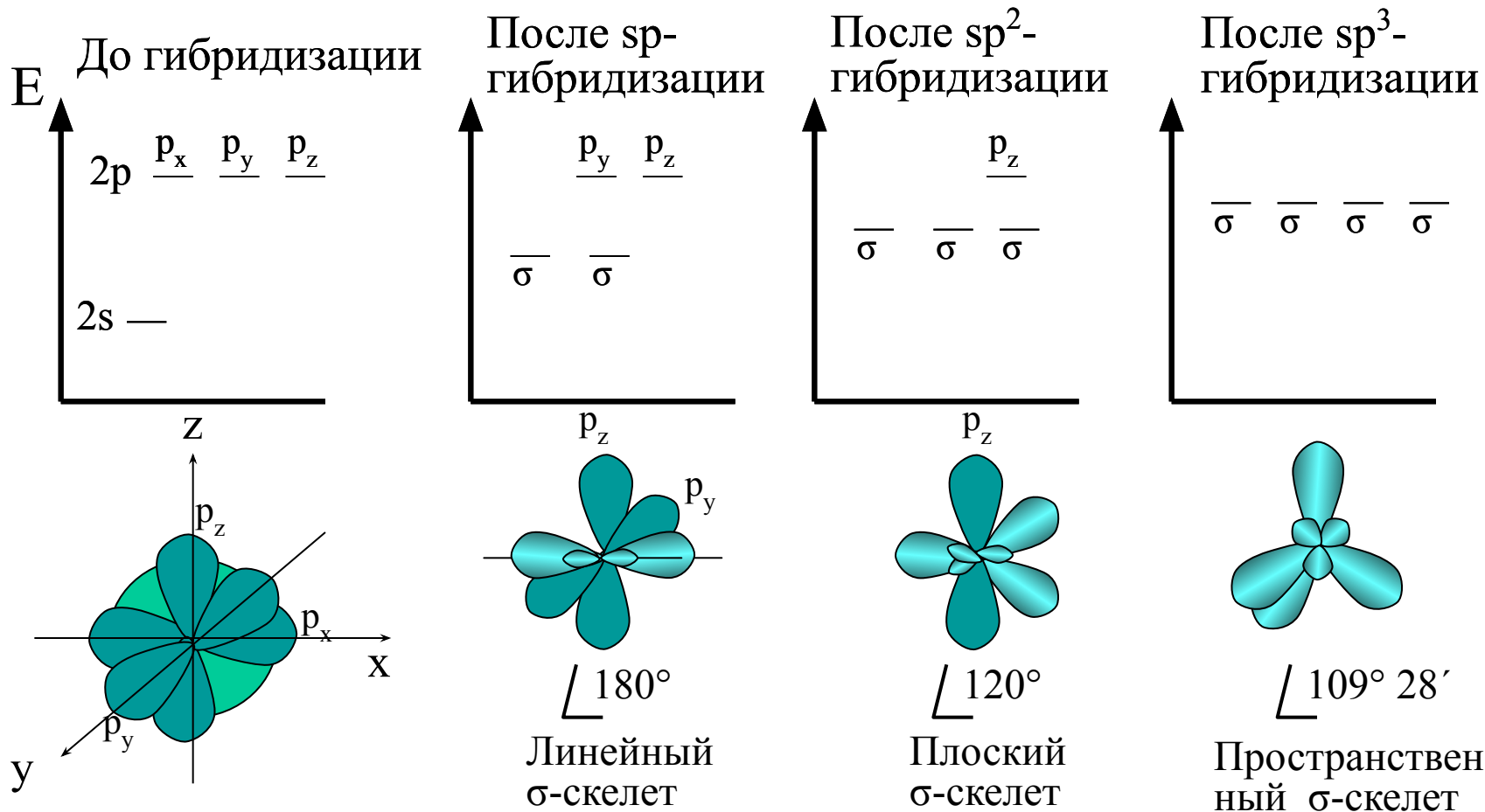
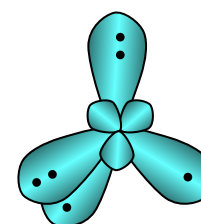
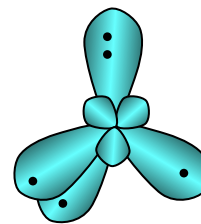
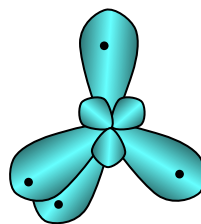
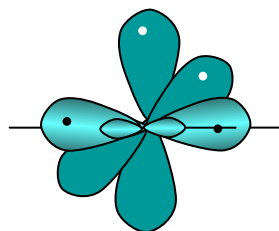
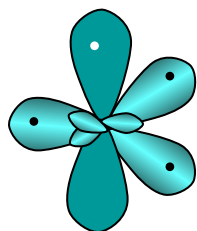
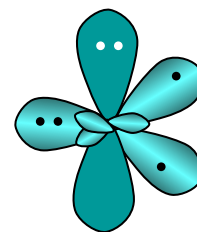
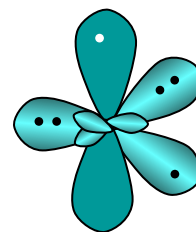
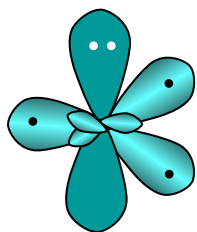
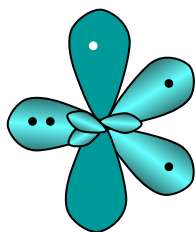


Рис. 4. Конфигурационная схема разных гибридных состояний атома в сравнении с негибридным состоянием

Примеры



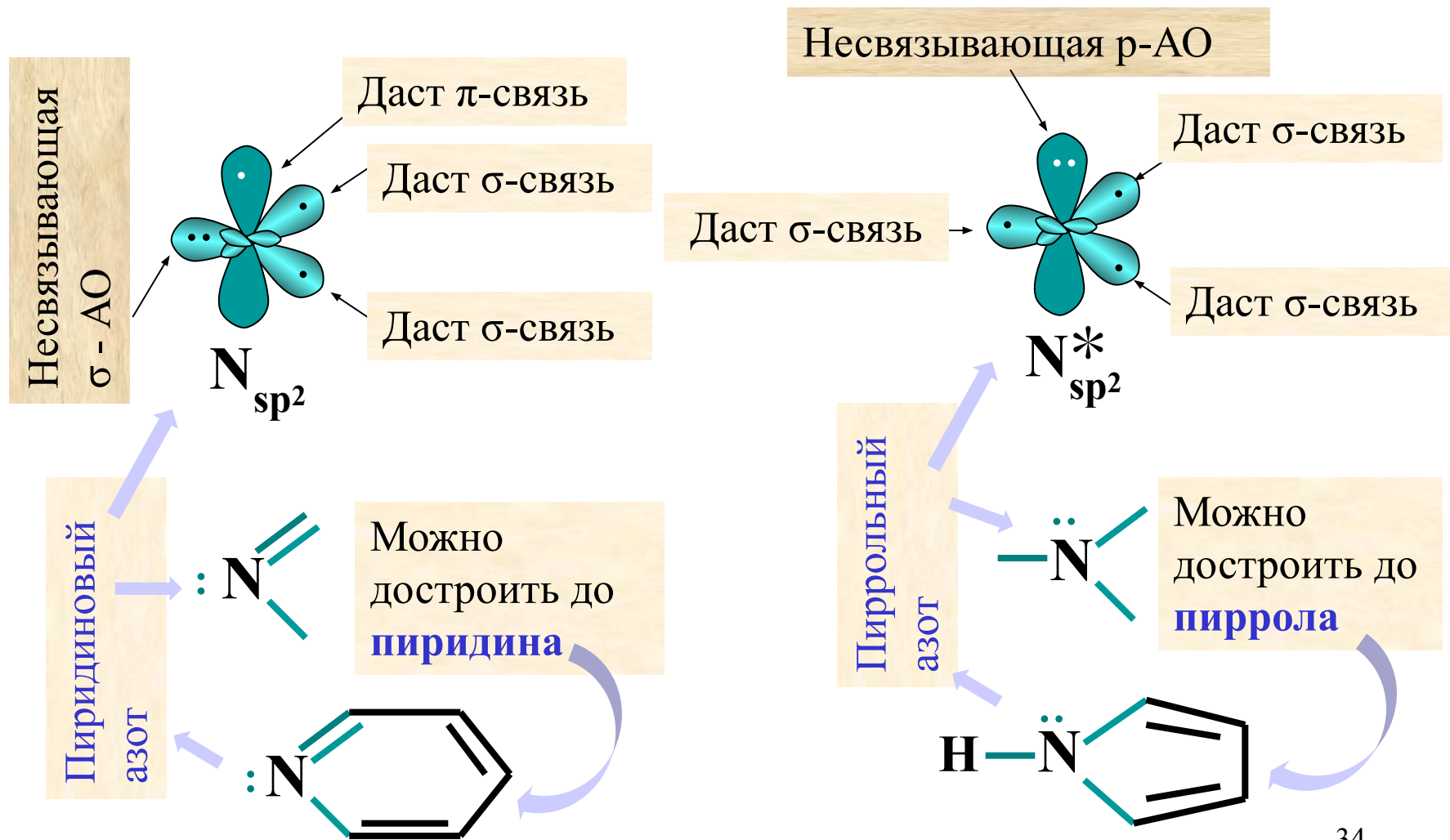
Где встречаются такие атомы?

- ❖ Для прогнозирования структуры молекул на основе заданной гибридизации атомов можно воспользоваться несколькими простыми советами:
 - 1) **Одноэлектронные σ -АО** идут на образование обменных σ -связей;
 - 2) **Одноэлектронные p -АО** идут на образование обменных π -связей;
 - 3) **Двухэлектронные σ - и p -АО** не идут на образование обычных (обменных) ковалентных связей и являются несвязывающими.

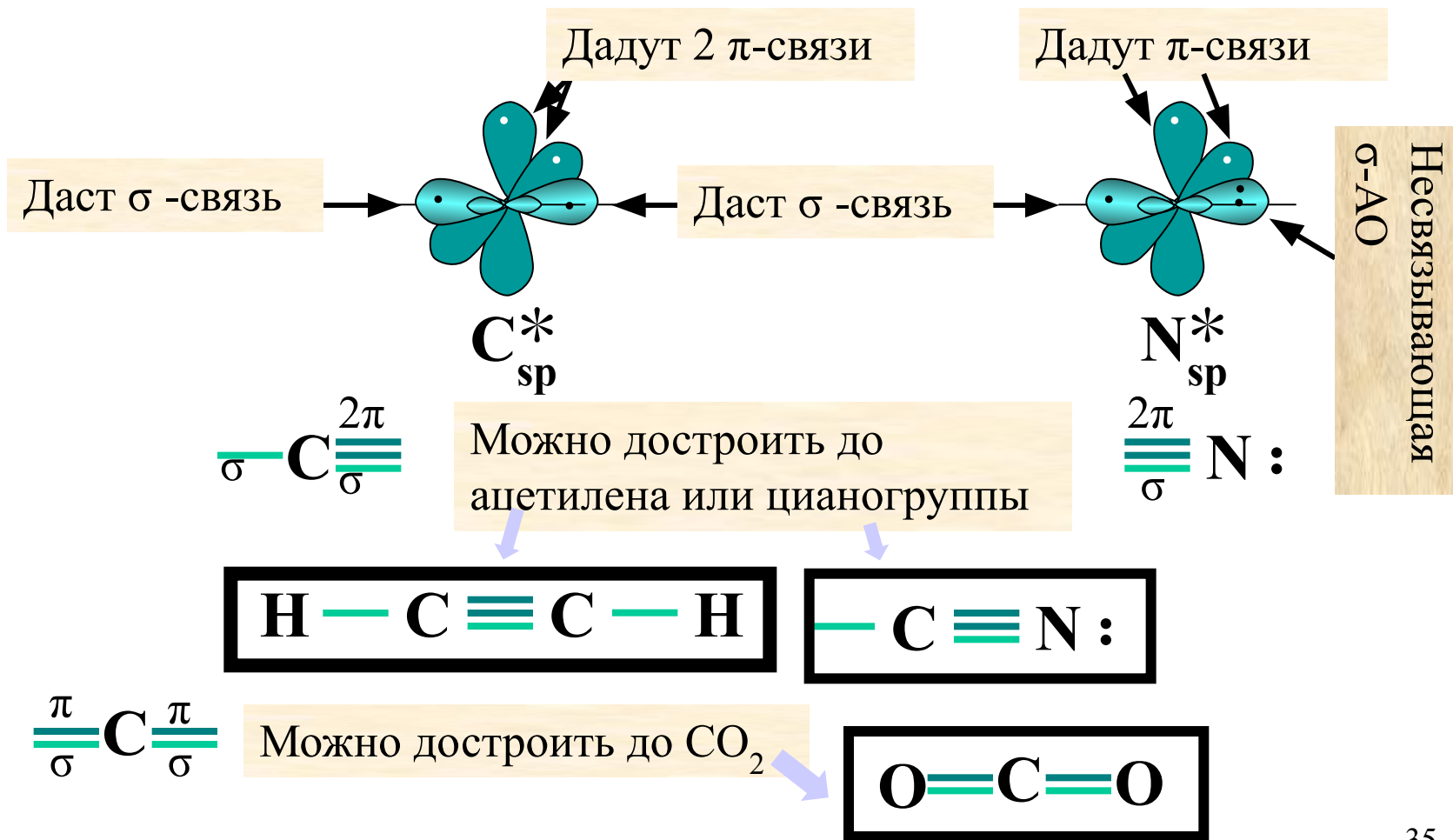
Однако при определенных условиях несвязывающие АО могут вступить в связь :

- a) При наличии в окружающей среде частиц с вакантной орбиталью (например H^+) *двухэлектронные σ -АО* пойдут на образование *донорно-акцепторных ковалентных связей* с этими частицами;
- b) При наличии у соседнего атома π -МО (π -связи) *двухэлектронные p -АО* войдут в *сопряжение* с этой π -МО и *будут участвовать в образовании делокализованной π -связи*.

Воспользуемся советами и ответим на вопрос, где встречаются атомы N_{sp^2} и $N_{sp^2}^*$



Продолжаем прогнозировать структуру молекул



Определение типа гибридизации

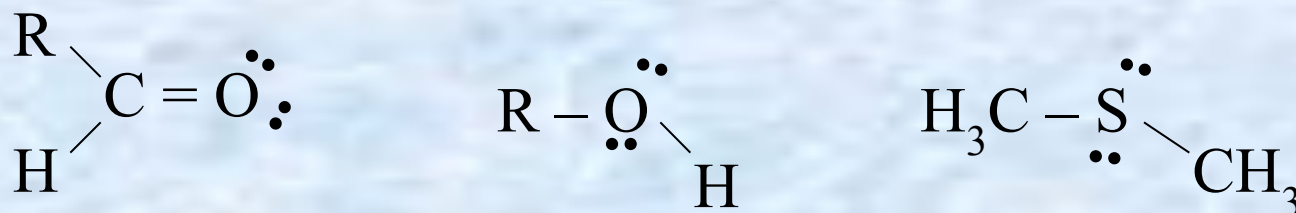
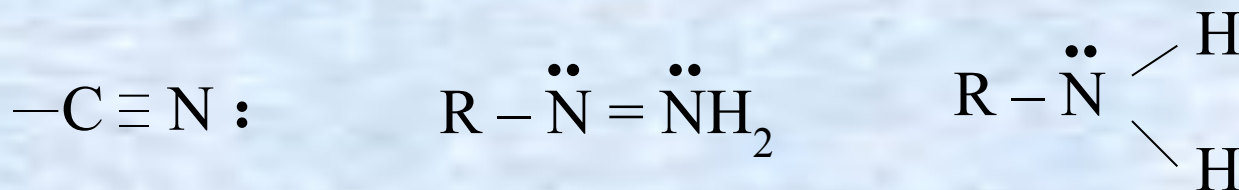
- **Тип гибридизации** атома в молекуле определяют с помощью различных **спектральных методов**.
- Однако в первом приближении её можно оценить с помощью **правила Тернея** (примеры на слайде №41):
 - ❖ **Считают число объектов** вокруг атома.
 - Если оно равно 4, то атом имеет sp^3 -гибридизацию.
 - Если оно равно 3, то атом имеет sp^2 -гибридизацию.
 - Если оно равно 2, то атом имеет sp -гибридизацию.

Под объектами понимают

- Число **соседних атомов** (партнёров)
 - Число **свободных** (неподеленных никаким образом) **электронных пар**
- ◆ **Электронная пара является свободной, если она удовлетворяет хотя бы *одному из двух критериев:***
1. Её *атом имеет кратную связь* с «партнером»
 2. Ни её *атом*, ни *его «партнер»* (ни тот, ни другой) *не имеют кратной связи.*

Примеры атомов со свободными электронными парами

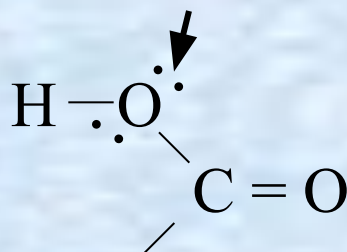
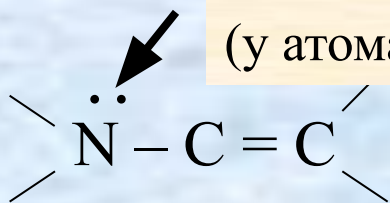
- Свободные электронные пары атомов азота, кислорода, серы (будут находиться на σ -АО)



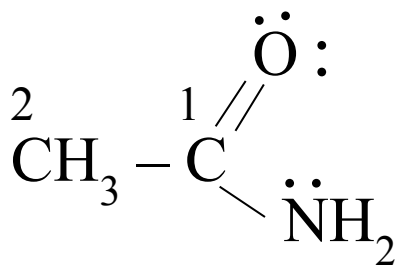
В противном случае, т.е. если ни один из критериев не проходит,

- имеющаяся у атома электронная пара **не является свободной и будет участвовать в сопряжении с «партнером», находясь на p-АО.**

Не свободная электронная пара, так как рядом (у атома-партнера) есть двойная связь



Оценка типа гибридизации по правилу Тернея

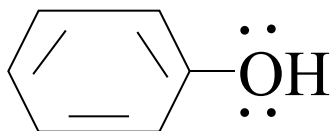


C₁ - (3 партнера + 0 своб.ē-пар = 3 объекта) \longrightarrow sp²

C₂ - (4 партнера + 0 своб.ē-пар = 4 объекта) \longrightarrow sp³

N - (3 партнера + 0 своб.ē-пар = 3 объекта) \longrightarrow sp²

O - (1 партнер + 2 своб.ē-пары = 3 объекта) \longrightarrow sp²



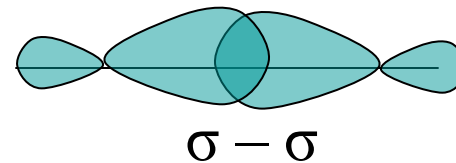
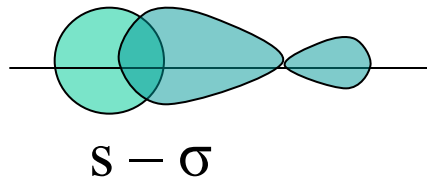
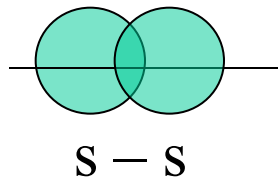
O - (2 партнера + 1 своб.ē-пара = 3 объекта) \longrightarrow sp²



O - (2 партнера + 2 своб.ē-пары = 4 объекта) \longrightarrow sp³

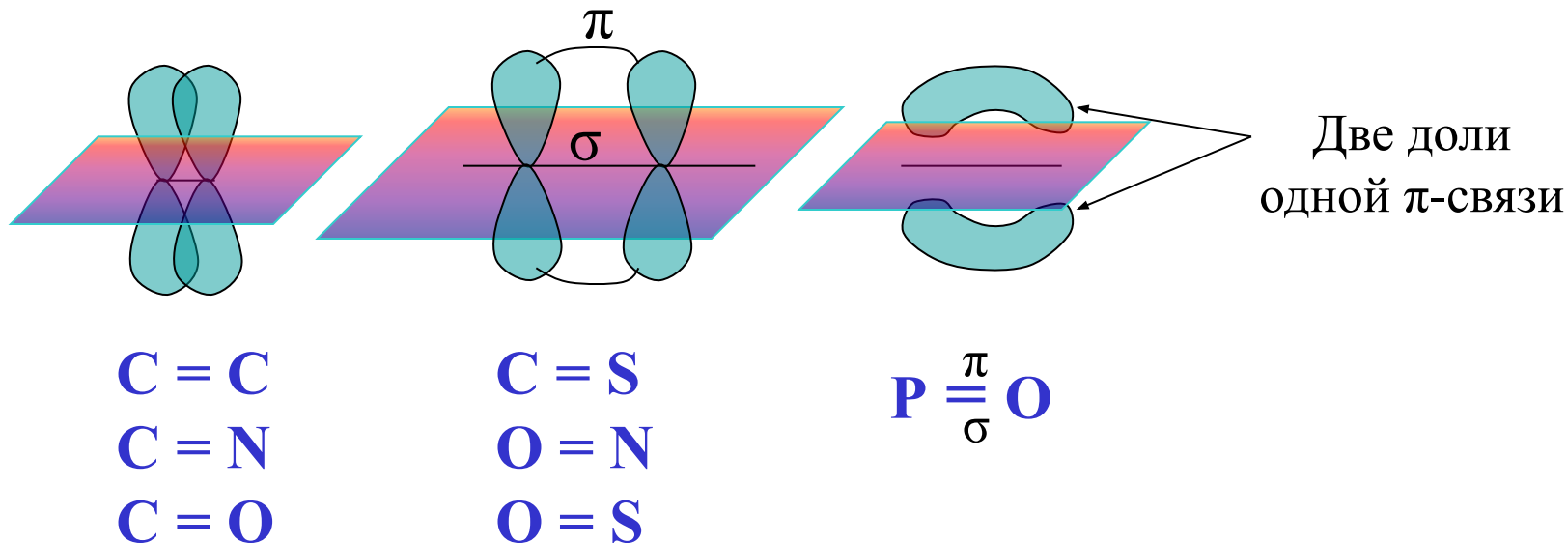
Ковалентные связи σ - и π -типа

- В зависимости от способа и симметрии перекрывания АО ковалентные связи бывают двух основных типов: σ и π
- **σ -Связь** образуется при осевом перекрывании АО и имеет ось симметрии, совпадающую с линией, связывающей ядра. **Максимум электронной плотности лежит на этой оси.**



продолжаем

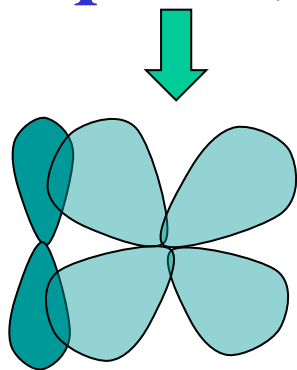
- **π -Связь** образуется *при боковом перекрывании p -АО* и имеет *плоскость симметрии, проходящую через линию, соединяющую ядра атомов*. При этом максимум электронной плотности находится по обе стороны от плоскости симметрии.



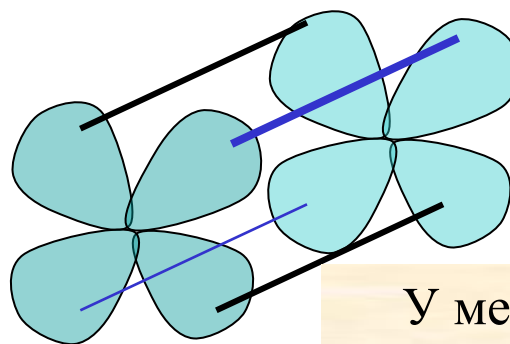
продолжаем

Встречается и другой тип **π -СВЯЗИ** – с боковым перекрыванием орбиталей

$p - d ; d - d :$



В группах $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$,
 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{S}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$,
В КОМПЛЕКСНЫХ
соединениях



У металлов d-элементов,
В КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ

Общие свойства ковалентной СВЯЗИ

В отличие от большинства других типов связей, ковалентная связь характеризуется:

- ❖ Высокой прочностью (малая длина, высокая энергия)
- ❖ Направленностью в пространстве
- ❖ Насыщаемостью
- ❖ Полярностью, а также поляризуемостью (смещение общих электронных пар под действием внешних полей, в т.ч. и других молекул).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

- Большинство биогенных элементов сосредоточено в трех первых периодах таблицы Менделеева.
- По положению их в таблице Менделеева можно узнать электронные конфигурации внешнего валентного уровня
- На основе гибридизации атомных орбиталей, способа распределения электронов на них и понятия σ - и π -связей можно предсказать структуру молекул.

Литература

Основная:

- Слесарев В.И. – Химия: Основы химии живого: Учебник для вузов.– 3-е изд., испр. – СПб: Химиздат. – 2007. – 784с.
- Тюкавкина Н. А., Бауков Ю.И. – Биоорганическая химия : Учебник. – М.: ДРОФА. – 2006. – С. 24 – 36.

Литература

Дополнительная:

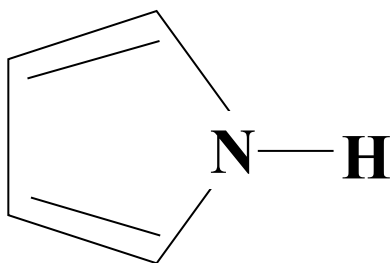
- Грандберг И.И. – Органическая химия: Учеб. Для студ. вузов, обучающихся по агроном. спец. – 5-е изд. – М.: Дрофа, 2002. – 672 с.

Электронные ресурсы:

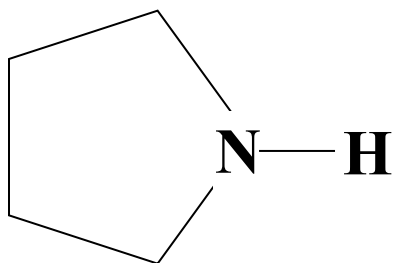
- Электронная библиотека Т.12. Органическая химия. /гл. ред.М.А. Пальцев. – М.: Русский врач, 2005
- Электронный каталог Крас ГМУ
- Ресурсы Интернет

Внимание!

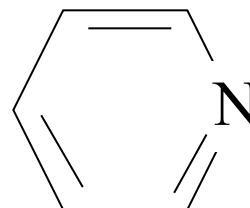
Приготовиться к вопросу



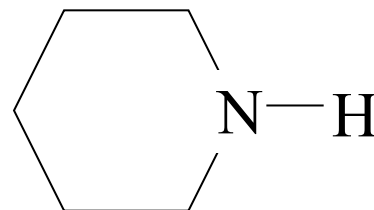
Пиррол



Пирролидин



Пиридин



Пиперидин

Вопрос

- В каком гибридном состоянии находятся атомы азота в пирроле и пирролидине?

- В каком гибридном состоянии находятся атомы азота в пиридине и пиперидине?