

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
Оловянникова 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

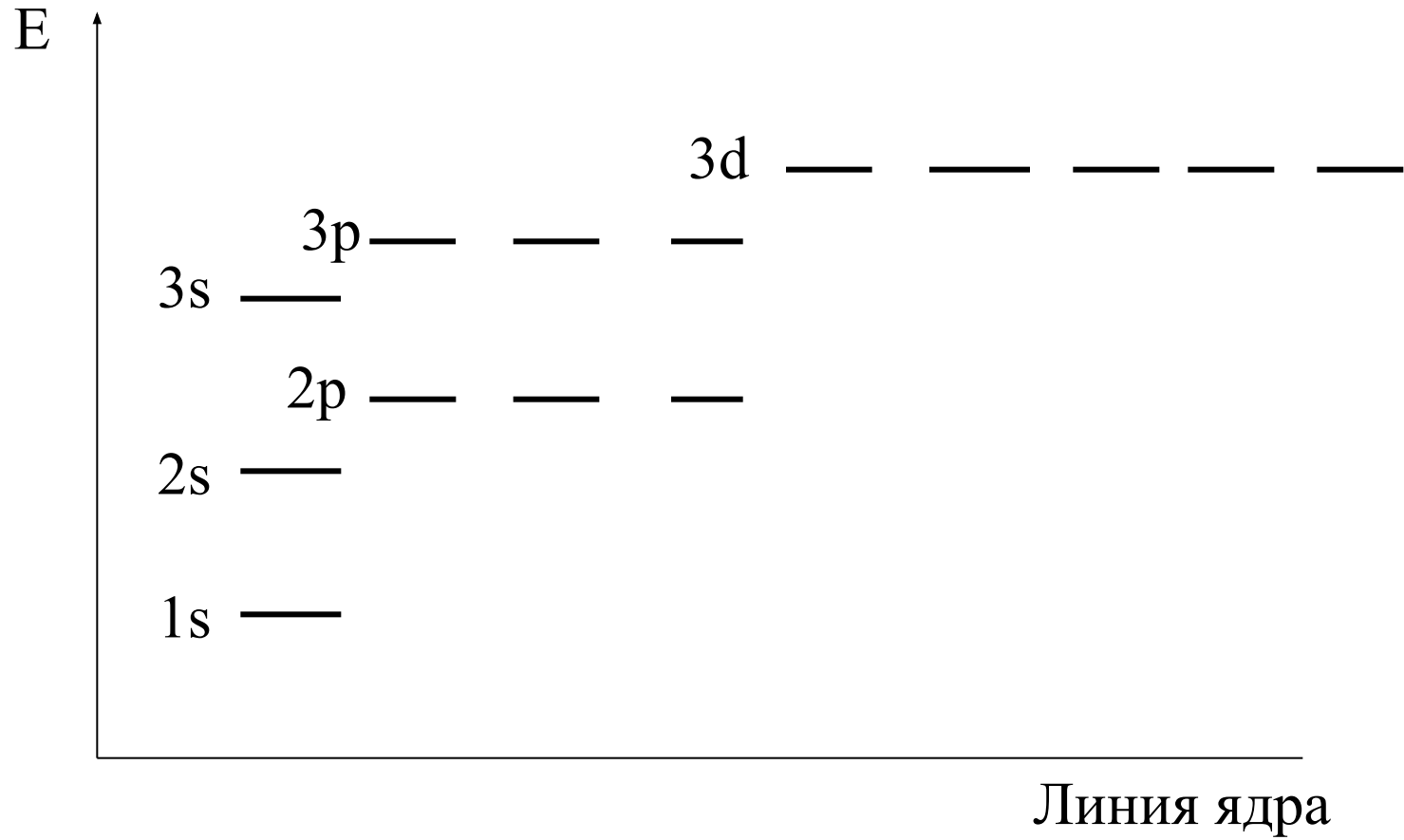
Атомная орбиталь (АО)

- **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: $1, 2, 3, \dots, n$	1	2
ℓ	Орбитальное квантовое число	Форму орбитали	С помощью ряда целых чисел: $0, 1, 2, \dots, n-1$, 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: $-\ell, \dots, 0, \dots, +\ell$ 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:

$$\begin{array}{cccccccccc} 1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d \\ 1 & 2 & 3 & 3 & 4 & 4 & 5 & 5 & 5 & 6 \end{array}$$

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 **Cu – 3d⁹4s²**.

На самом деле, - **Cu – 3d¹⁰4s¹**.

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.

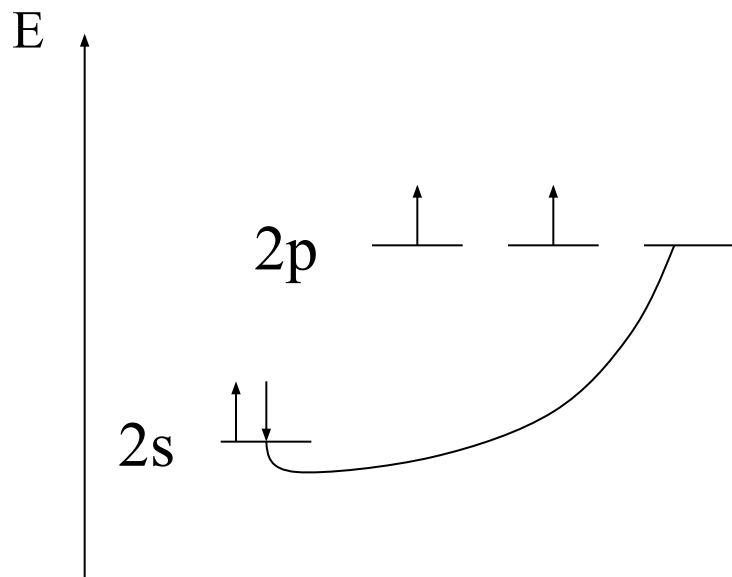
Конфигурации валентных электронов атома

- 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.

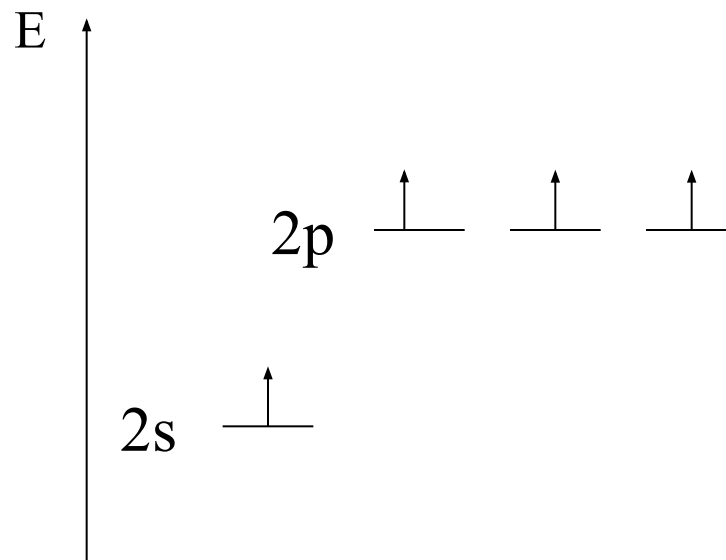
Примеры: $\text{C} - 2s^2 2p^2$

$n = 2$ → $2s$

→ $2p$ → р-элемент, 2-я позиция, IV-группа

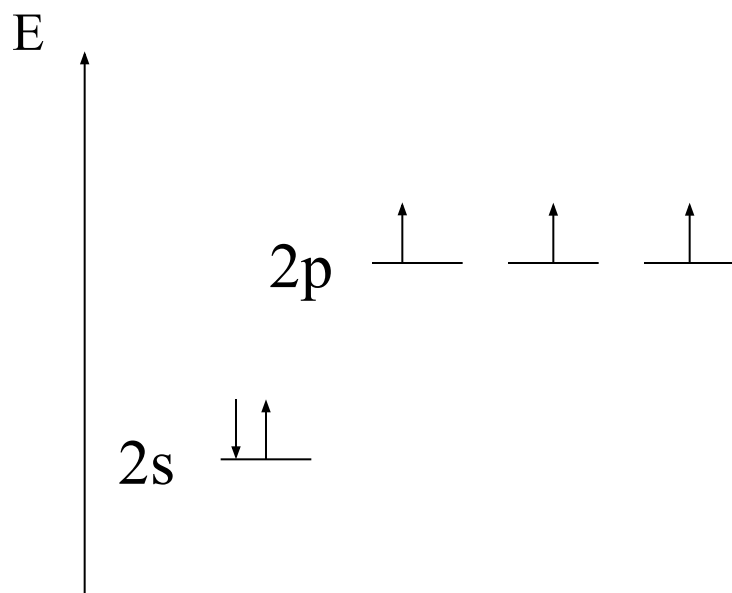
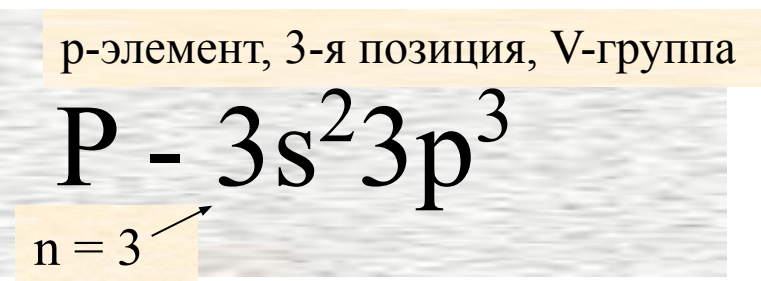
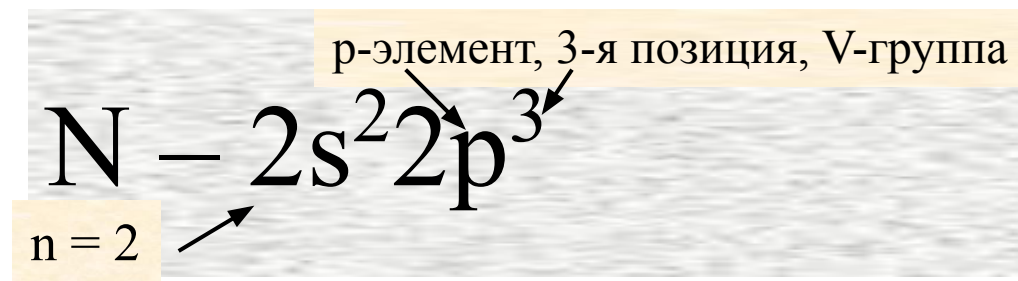


Основное состояние

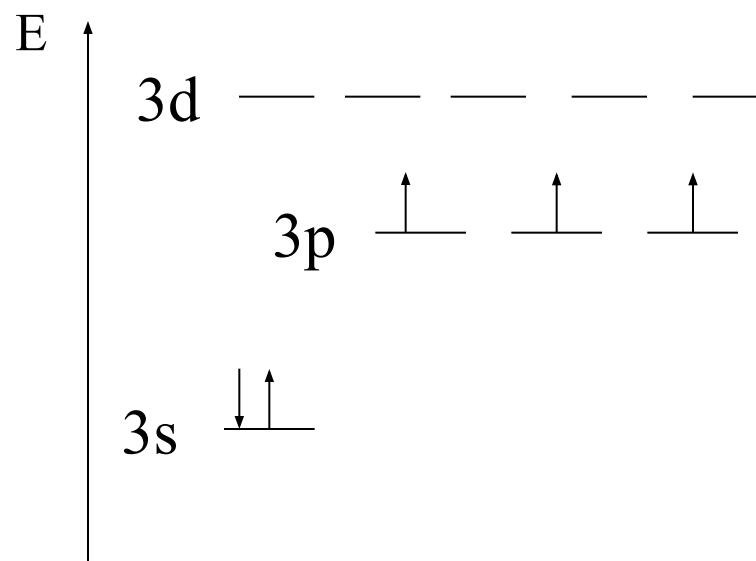


Возбужденное состояние

Вот почему углерод четырехвалентен, а не двухвалентен.



Азот **трехвалентен**,
либо
четырёхвалентен,
но не пятивалентен



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

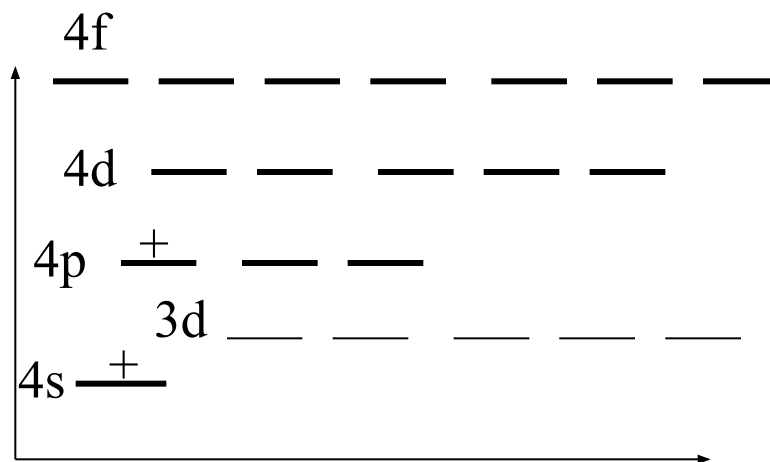
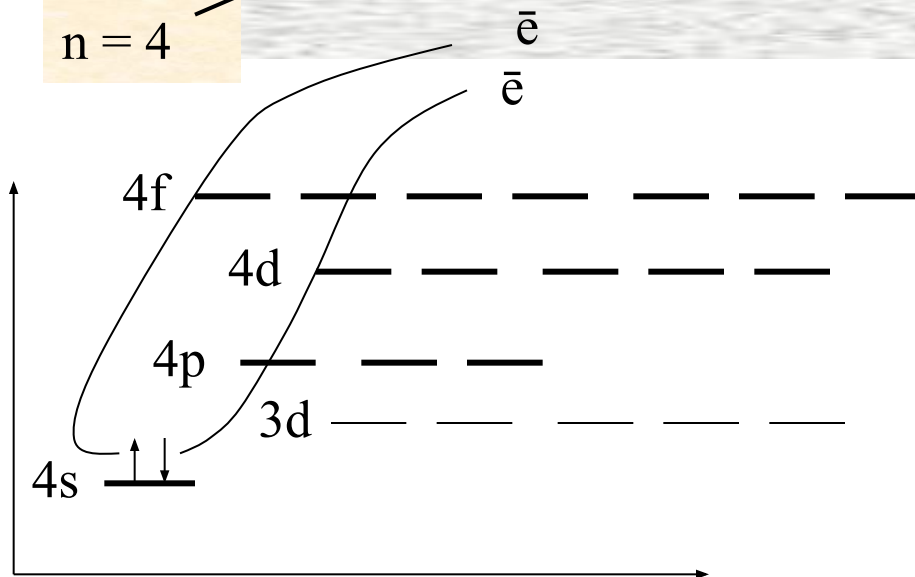
S-элемент, 2-я позиция, II гр.



$n = 4$

$\bar{e}$

$\bar{e}$



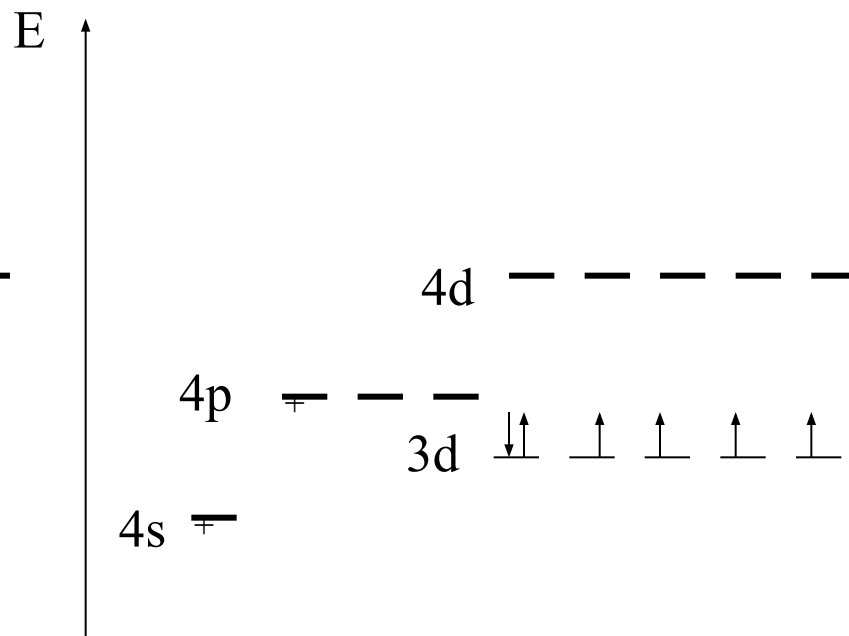
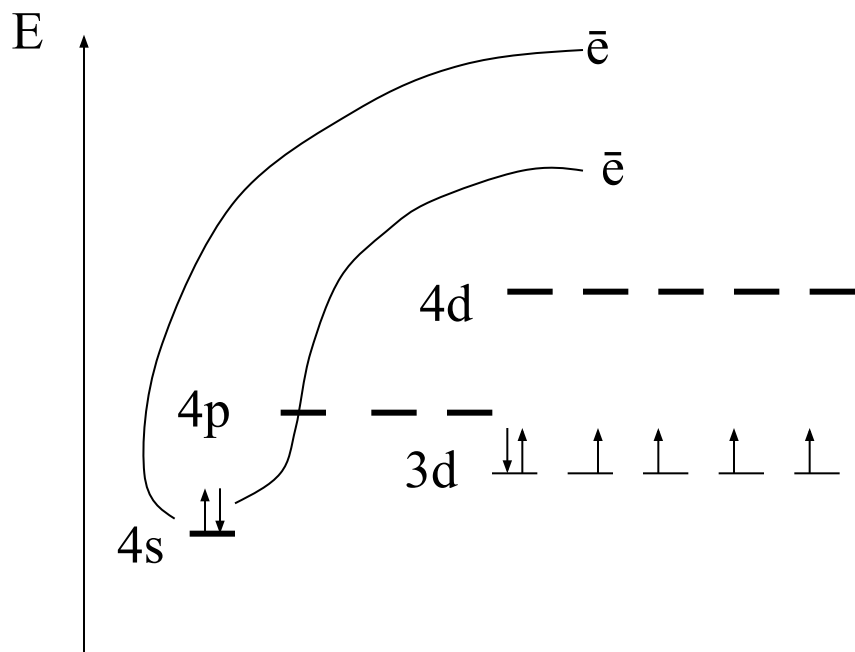
При возбуждении электроны легко распариваются и **легко теряются**, т.к. это даст выход на устойчивое состояние – октет электронов, но уже предвнешнего уровня ($3s^2 3p^6$)

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

- 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.

II

- 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**.

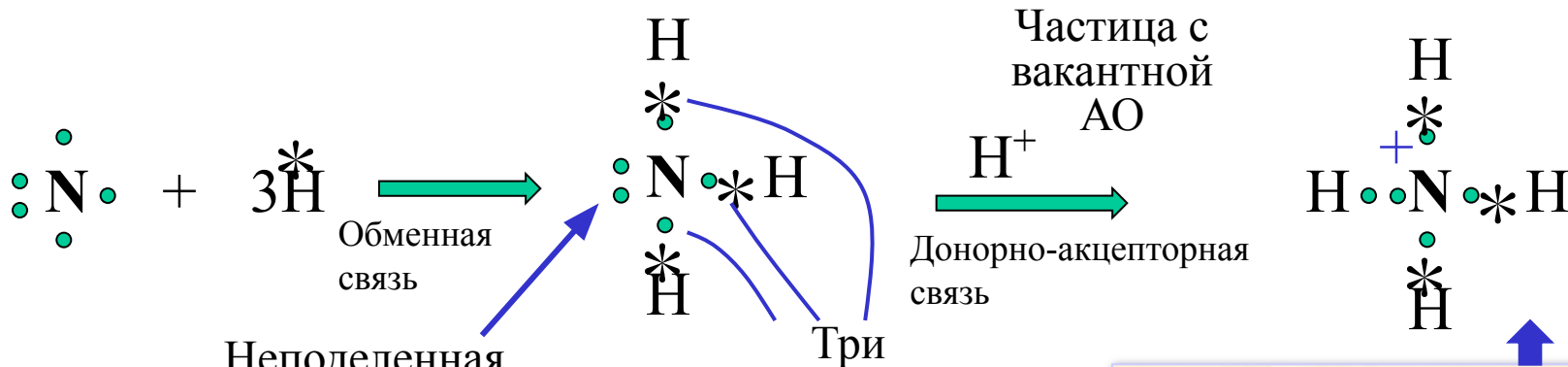
Метод ВС

- 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**



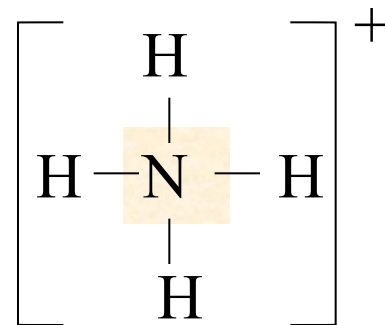
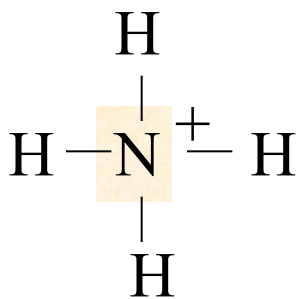
Формальный заряд атома N в молекуле NH_3 равен 0, так как **на азот** здесь **приходится $5\bar{e}$** , что совпадает с числом валентных электронов в изолированном атоме.

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

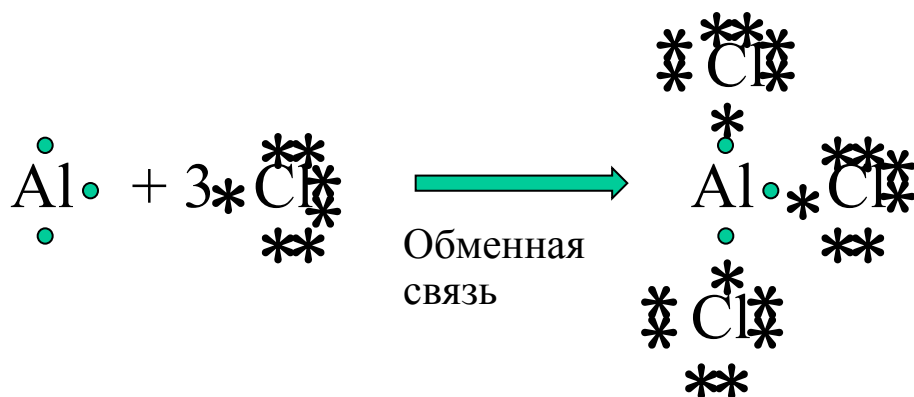
Все 4 электронных пары - поделенные и образуют 4 ковалентных связи, одна из которых **донорно-акцепторная**. **На донорный атом N** в этом соединении формально **приходится $4\bar{e}$ вместо 5-ти** в изолированном атоме. Поэтому атом N здесь получает **формальный положительный заряд (+1, нехватка $1\bar{e}$)**.

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).

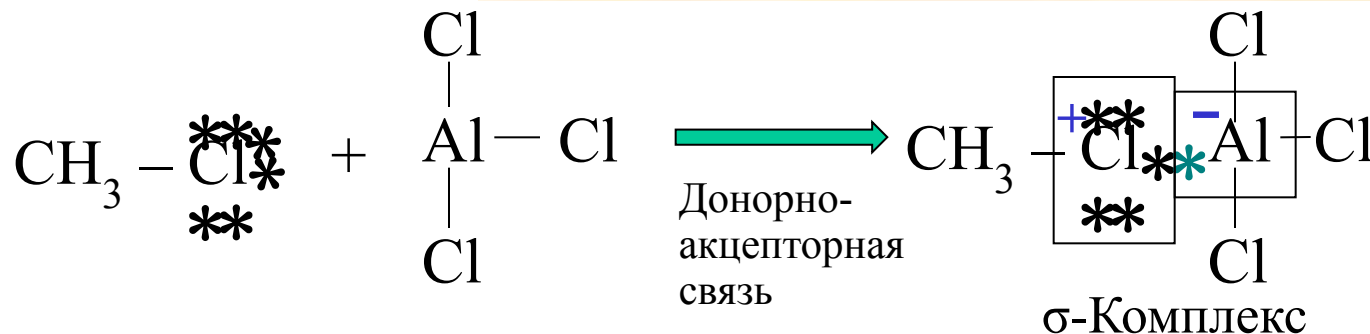


Можно привести ещё один пример



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



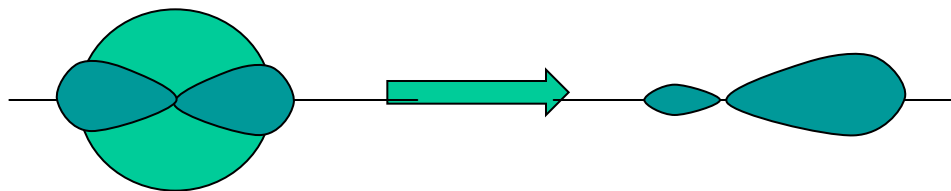
Формальный заряд атома **Cl** в σ -компл. равен **+1** (**6 $\bar{e}$**)

Формальный заряд атома **Al** в σ -комплексе равен **-1**, так как здесь на атом алюминия приходится один лишний электрон («чужой»): **4 $\bar{e}$** 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	$1s + 1p = 2 sp (2\sigma\text{-АО})$	Линейная
sp^2	$1s + 2p = 3 sp^2 (3 \sigma\text{-АО})$	Плоская
sp^3	$1s + 3p = 4 sp^3 (4 \sigma\text{-АО})$	Тетраэдрическая
sp^3d^2	$1s + 3p + 2d = 6 sp^3d^2 (6 \sigma\text{-АО})$	Октаэдрическая
d^2sp	$2d + 1s + 1p = 4 d^2sp (4 \sigma\text{-АО})$	Плоский квадрат ₂₉

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

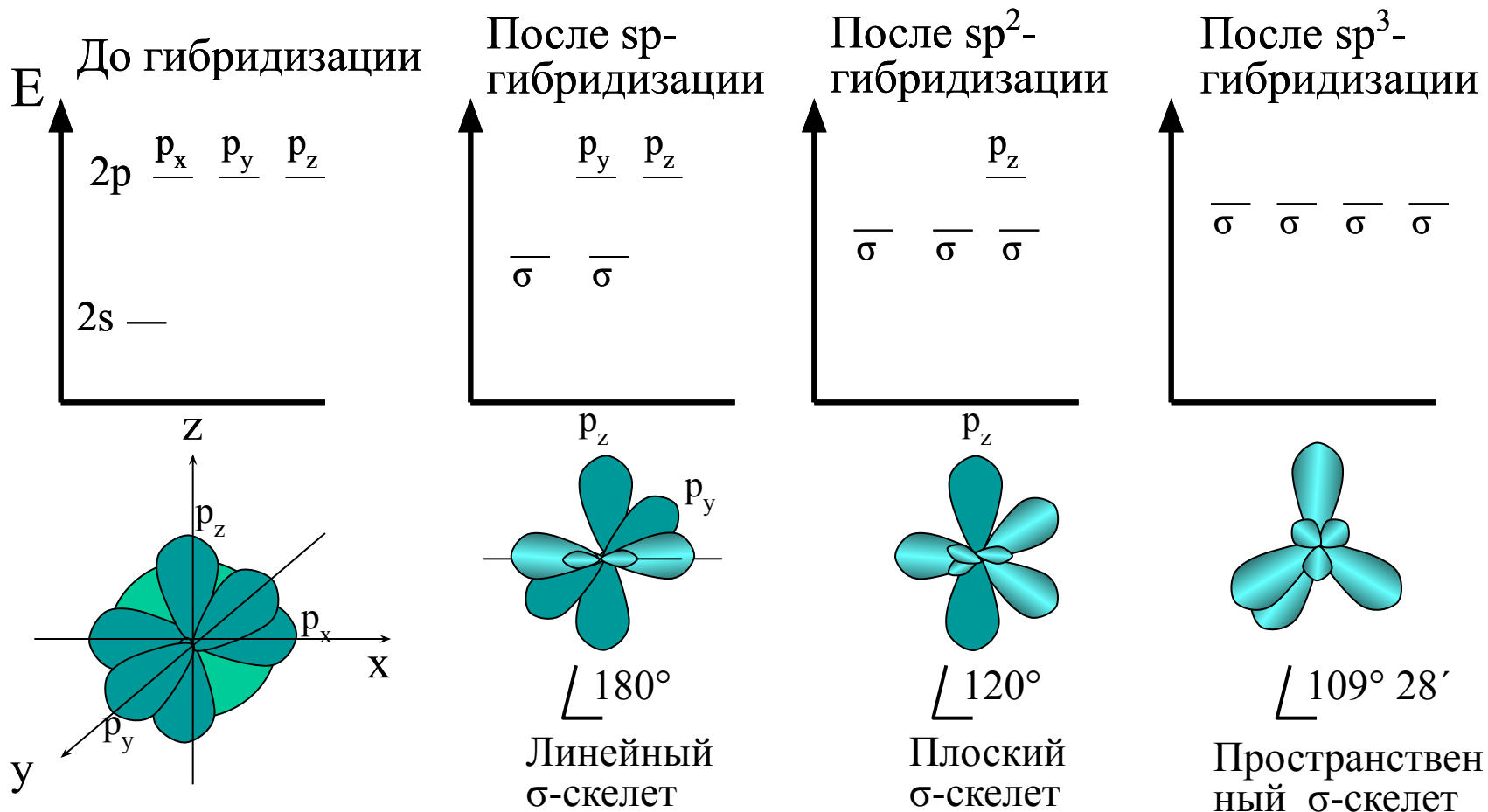
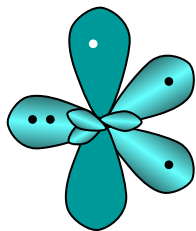
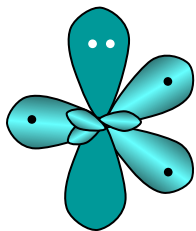


Рис. 4. Конфигурационная схема разных гибридных состояний атома в сравнении с негибридным состоянием

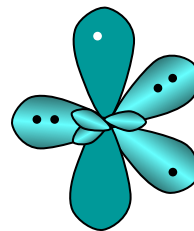
Примеры



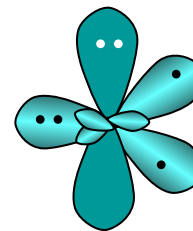
N_{sp^2}



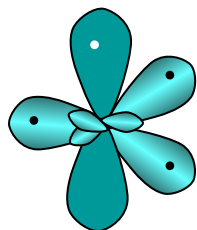
$\text{N}^*_{\text{sp}^2}$



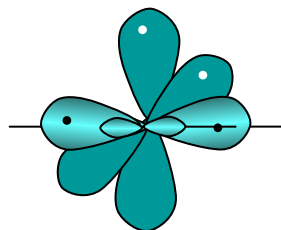
O_{sp^2}



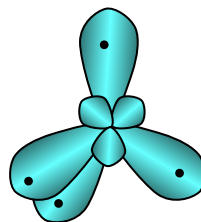
$\text{O}^*_{\text{sp}^2}$



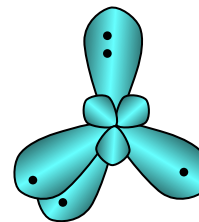
$\text{C}^*_{\text{sp}^2}$



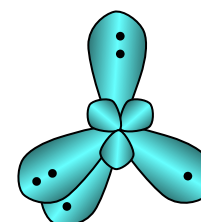
C^*_{sp}



$\text{C}^*_{\text{sp}^3}$



N_{sp^3}



O_{sp^3}

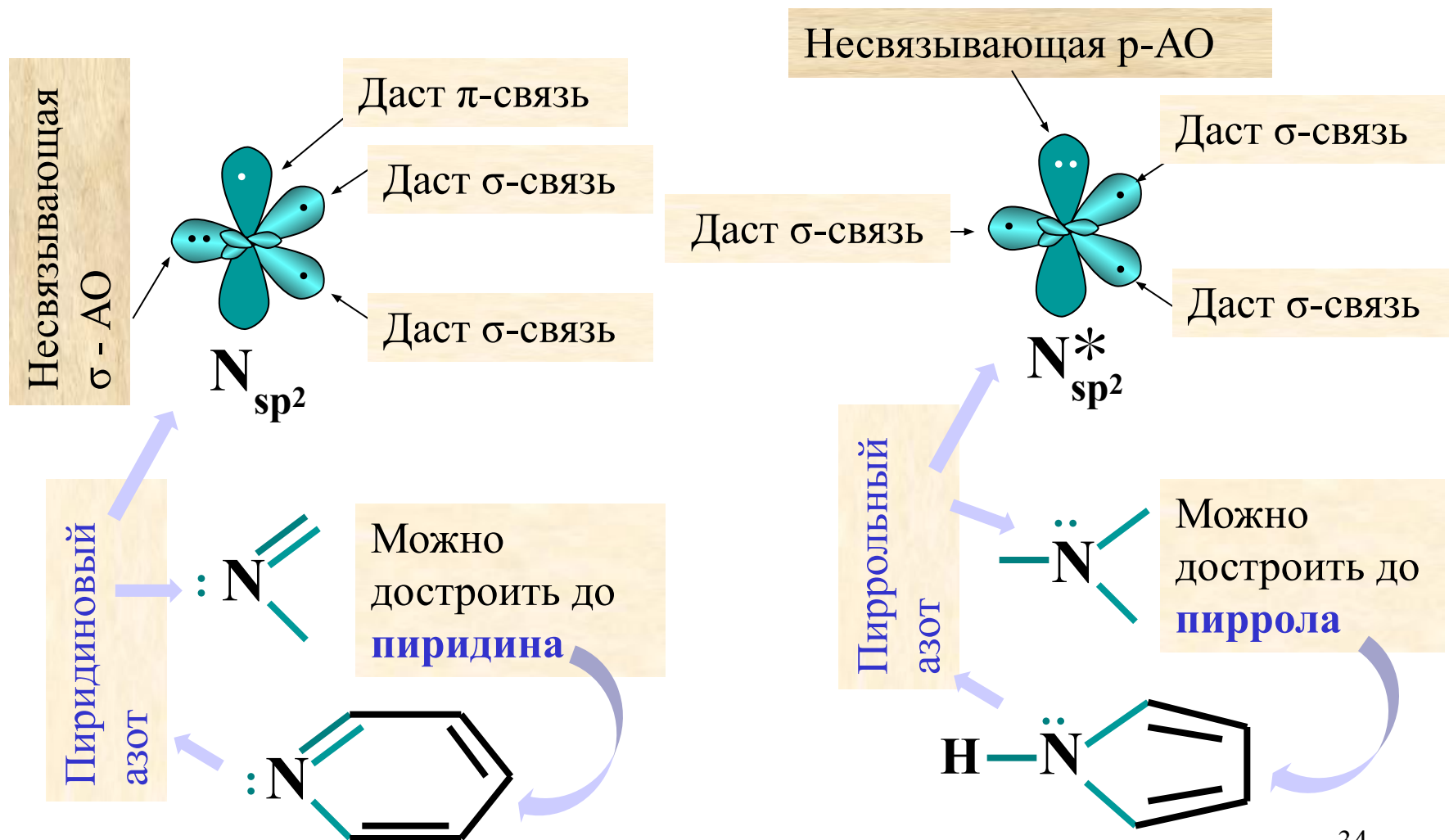
Где встречаются такие атомы?

- ❖ 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.

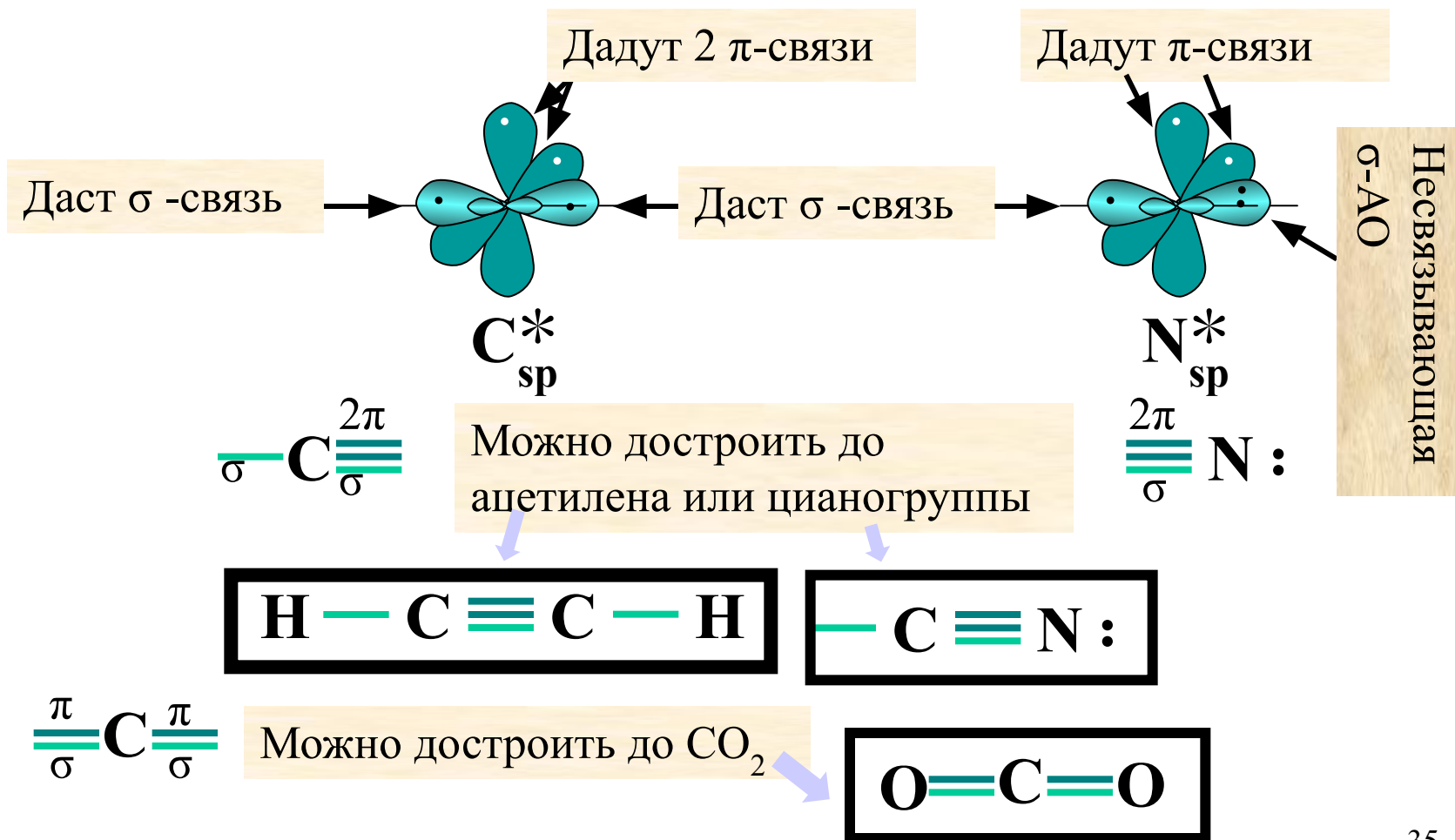
**Однако при определенных условиях
несвязывающие АО могут вступить в связь :**

- 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

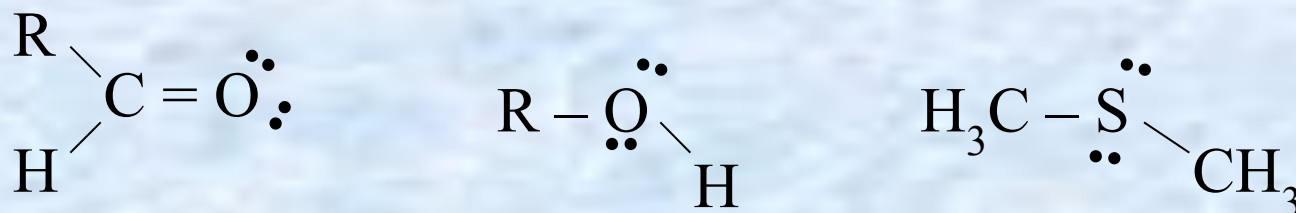
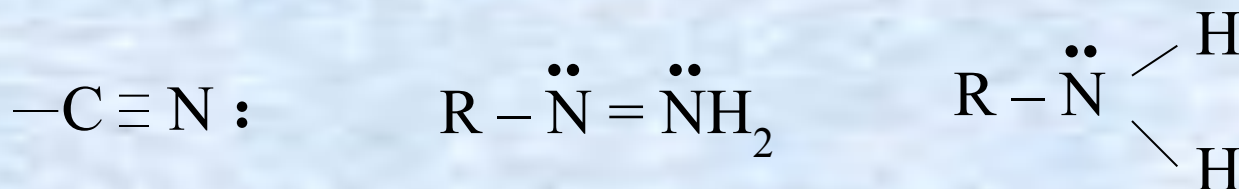
- **Тип гибридизации** атома в молекуле определяют с помощью различных **спектральных методов**.
 - Однако в первом приближении её можно оценить с помощью **правила Тернея** (примеры на слайде №41):
- ❖ **Считают число объектов** вокруг атома.
- Если оно равно 4, то атом имеет sp^3 -гибридизацию.
 -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

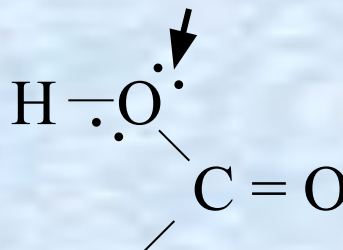
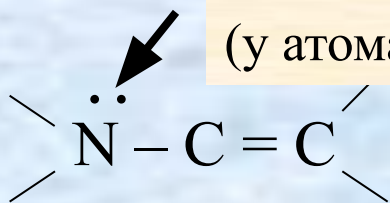
- Свободные электронные пары атомов азота, кислорода, серы (будут находиться на σ -АО)



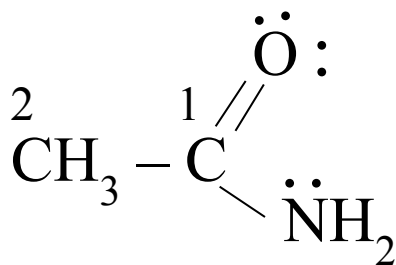
В противном случае, т.е. если ни один из критериев не проходит,

- 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

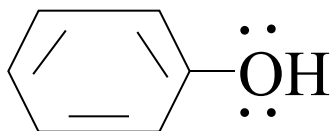


C_1 - (3 партнера + 0 своб.ē-пар = 3 объекта) $\longrightarrow \text{sp}^2$

C_2 - (4 партнера + 0 своб.ē-пар = 4 объекта) $\longrightarrow \text{sp}^3$

N - (3 партнера + 0 своб.ē-пар = 3 объекта) $\longrightarrow \text{sp}^2$

O - (1 партнер + 2 своб.ē-пары = 3 объекта) $\longrightarrow \text{sp}^2$



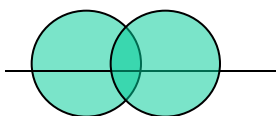
O - (2 партнера + 1 своб.ē-пара = 3 объекта) $\longrightarrow \text{sp}^2$



O - (2 партнера + 2 своб.ē-пары = 4 объекта) $\longrightarrow \text{sp}^3$

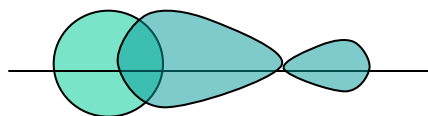
Ковалентные связи σ - и π -типа

- 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.**



S — S

H — H

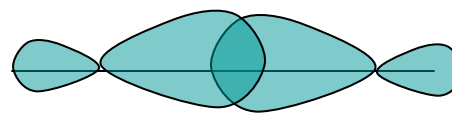


S — σ

H — C

H — N

H — O



σ — σ

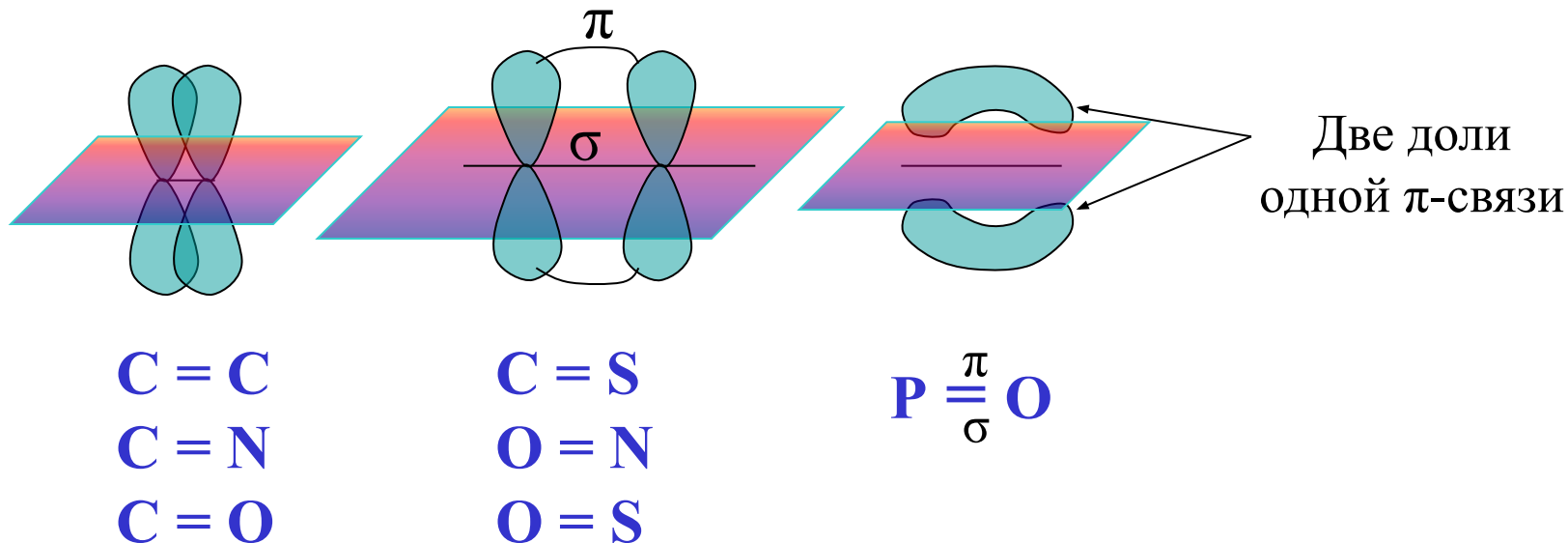
C — C

C — N

C — O

продолжаем

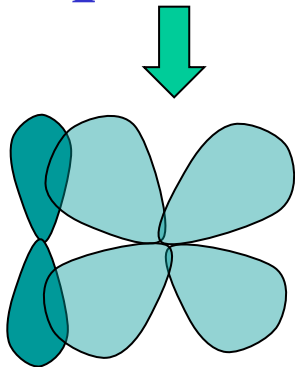
- **π -Связь** образуется *при боковом перекрывании p -АО* и имеет *плоскость симметрии, проходящую через линию, соединяющую ядра атомов. При этом максимум электронной плотности находится по обе стороны от плоскости симметрии.*



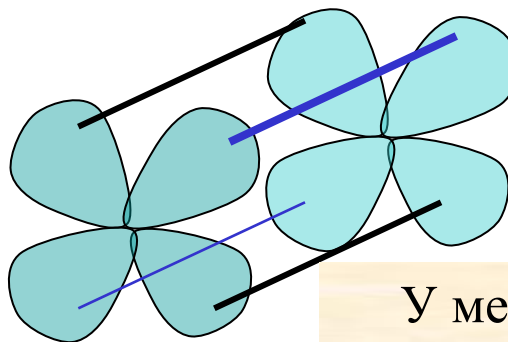
продолжаем

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:

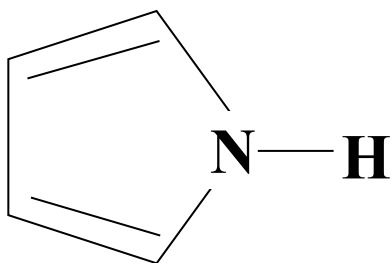
- Грандберг И.И. – Органическая химия: Учеб. Для студ. вузов, обучающихся по агроном. спец. – 5-е изд. – М.: Дрофа, 2002. – 672 с.

Электронные ресурсы:

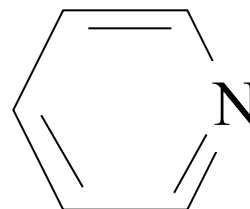
- Электронная библиотека Т.12. Органическая химия. /гл. ред.М.А. Пальцев. – М.: Русский врач, 2005
- Электронный каталог Крас ГМУ
- Ресурсы Интернет

Внимание!

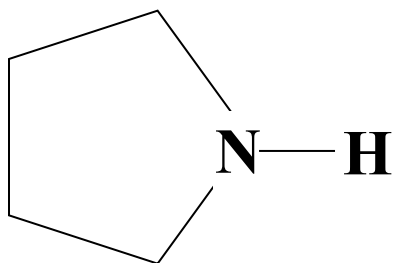
Приготовиться к вопросу



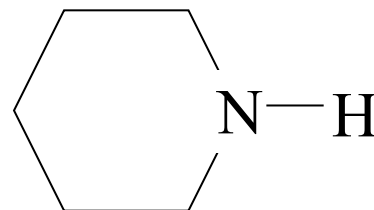
Пиррол



Пиридин



Пирролидин



Пиперидин

Вопрос

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

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