

Химични връзки

Протеини



Основни понятия за химична връзка



Alkali metals		Transition metals										Halogens					Noble gases
1A	2A	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 3A	14 4A	15 5A	16 6A	17 7A	18 8A
1 H	2 He											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3 Li	4 Be											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
11 Na	12 Mg											31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
55 Cs	56 Ba	57 La*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg						
87 Fr	88 Ra	89 Ac†	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						

*Lanthanides

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

†Actinides

90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr
----------	----------	---------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	-----------	-----------	-----------	-----------

-периодичен закон: Формулиран без данни за строежа на атома
L. Litov Virtual drug design

- Брой на електроните – от атомия номер и заряда
- Номер на група в ПС – броя валентни електрони в атома (електроните способни да участват в химични връзки)
- Номер на периода – енергията на валентните нива
- От ПС – промяна в атомен (йонен) R, относителна реакционна способност, типа на химична връзка между два атома
- Химичните съединения са формирани от химически свързани атоми или йони.
- Свързването на атомите или йоните засяга само валентните електрони.

Електроотрицателност (χ) – относителна единица, която представлява способността на атомите в химичните съединения да изтеглят електронна плътност.

Дефиниции и скали за χ

- Полинг
- Мъликен

- Относителна електроотрицателност базирана на енергията на свързване в молекулите (BE)
- За молекула НХ

- ✓ Очакваната енергия за връзка в молекулата Н-Х средно геометрично на енергиите на връзките в Н-Н и Х-Х

$$BE (Н-Х) = [BE (Н-Н) \times BE (Х-Х)]^{1/2}$$

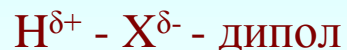
$$\Delta = (Н-Х)_{\text{реална}} - (Н-Х)_{\text{очаквана}}$$

ако Н and Х притеглят електроните в еднаква степен (т.е. имат еднаква електроотрицателност), тогава

$$Н-Х_{\text{реална}} = Н-Х_{\text{очаквана}}$$

$$\Delta = 0$$

ако Х има по-голяма електроотрицателност от Н тогава електронната плътност ще бъде изтеглена към Х



$$\Delta \neq 0$$

- F е химическия елемент с най-висока електроотрицателност - 4
en за всички останали елементи се измерва спрямо тази на F

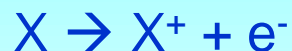
$$0.7 < en < 4$$

$$en(X) - en(H) = 0.102 * \Delta^{1/2}$$

- **Електронен афинитет (EA)** – е енергията необходима за отделяне на електрон от еднократно зареден отрицателен йон



- **Йонизационен потенциал (IP)** - енергията необходима за откъсването на електрон от неутрален атом или молекула



- **Електроотрицателност по Мъликен**

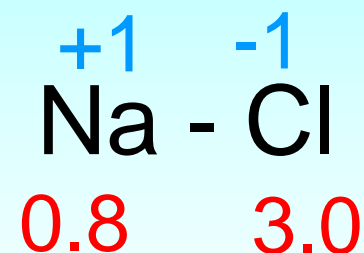
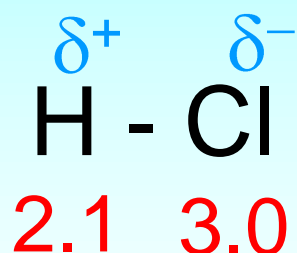
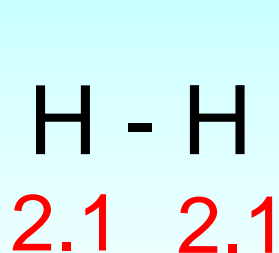
$$en = (IP + EA) * 0.5$$

Тип на химичната връзка

Ковалентна неполярна ХВ $0.0 < \Delta\epsilon_n < 0.5$

Ковалентна полярна ХВ $0.5 < \Delta\epsilon_n < 2.0$

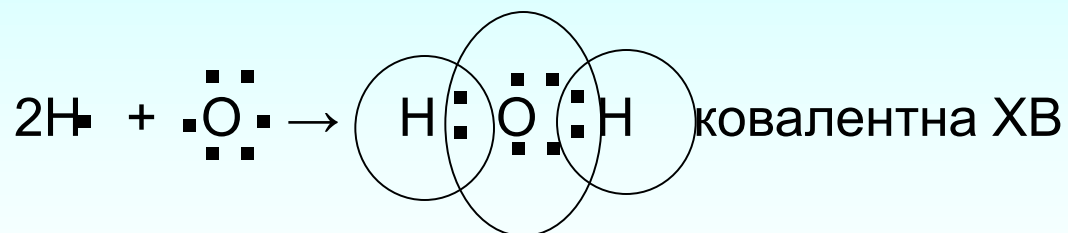
Йонна ХВ $\Delta\epsilon_n > 2.0$



Валентните електрони са представени като точки подредени около химичния елемент:



Атомите отдават, приемат или споделят общи електрони докато не получат електронна конфигурация на инертен газ (завършен валентен електронен слой)

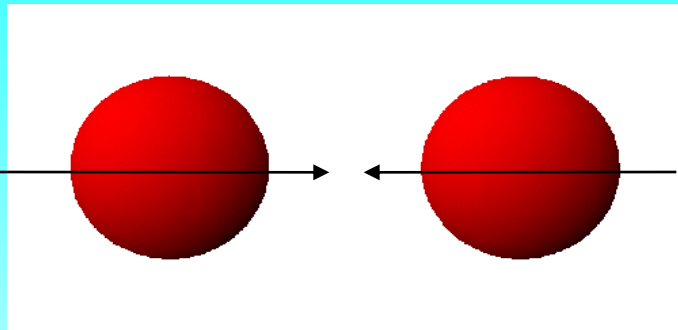




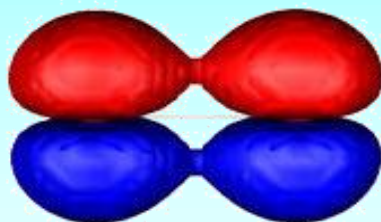
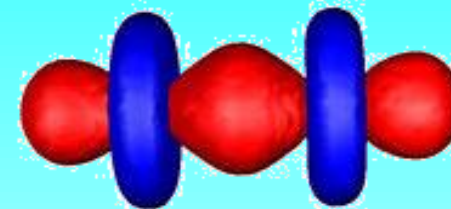
Метод на валентните връзки (МВВ)



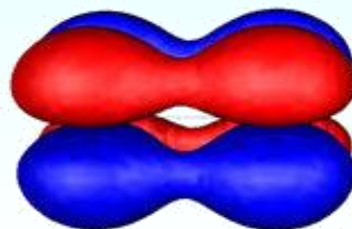
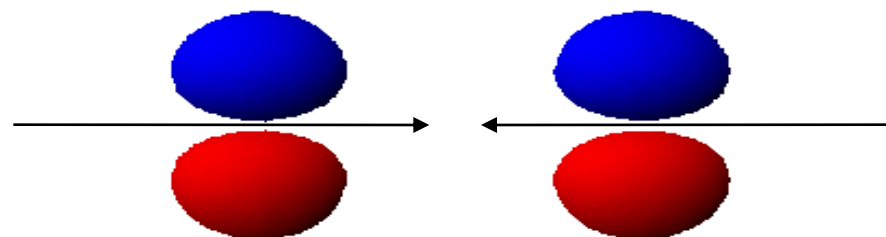
- ХВ се осъществява при формиране на електронна двойка в момента на припокриване на Атомните орбитали на партньорите във взаимодействието.
- Насищане на ХВ
- Насоченост в пространството (насочеността на АО)



σ – припокриване



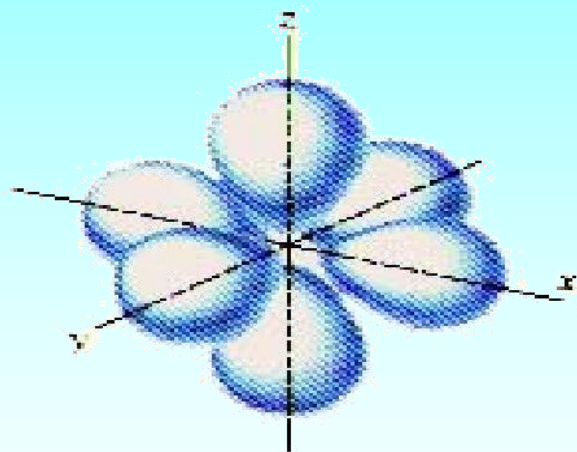
π – припокриване



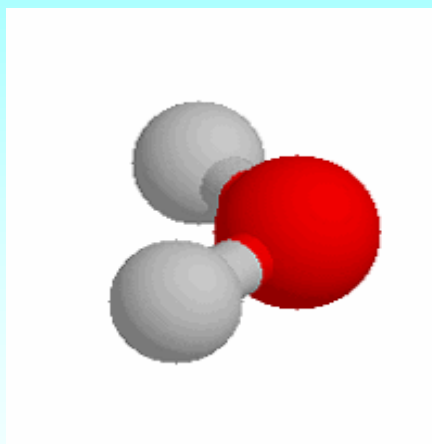
δ – припокриване

Проблем при МВВ - изхождайки от симетрията на АО, предсказаната от МВВ геометрия на молекулите не отговаря на експерименталните данни

О атом - $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$; Н атом - $1s^1$



H-O-H 90°

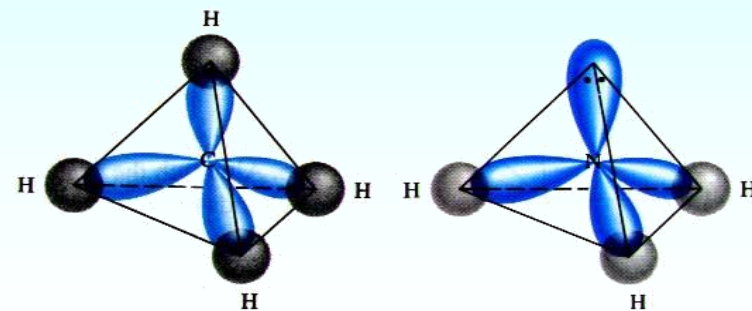
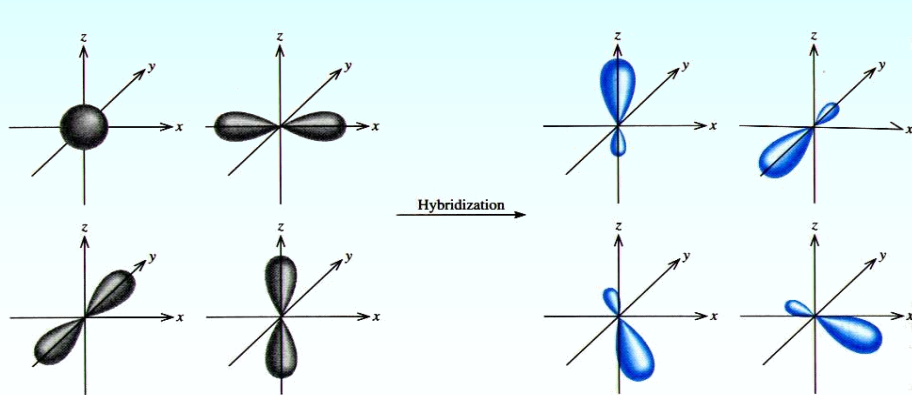
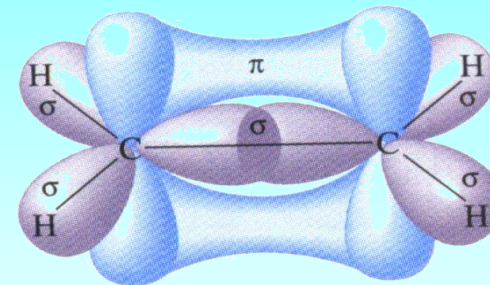
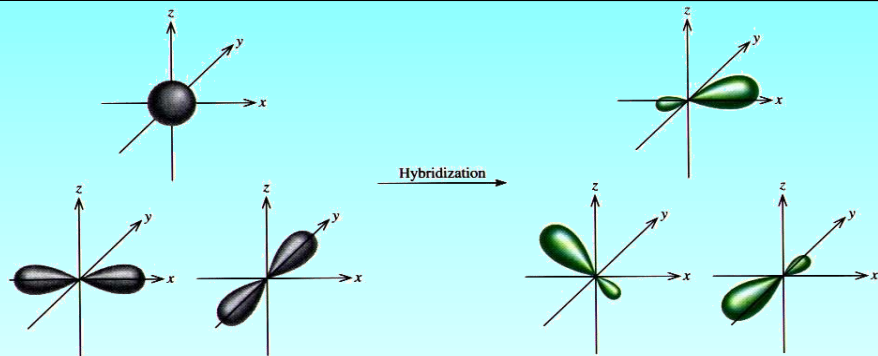
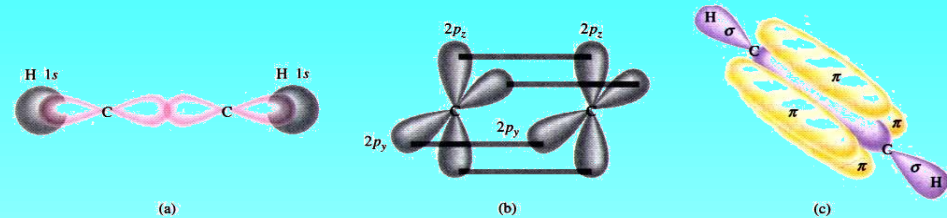
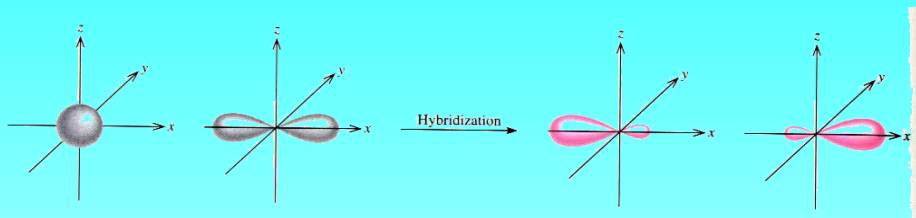


H-O-H 104.5°

Въвеждане на представата за хибридизация на АО

- **Моделно взаимодействие между АО на един и същи атом.** Получават се нови орбитали с еднаква енергия, равномерно насочени в пространството и равностойни за участие в ХВ.
- **Необходимо условие за хибридизация – АО да са близки по енергия.**
- **Хибридизация трябва да се търси само в химичните съединения но не и в свободните атоми.**
- **От енергетична гледна точка – хибридизацията се свежда до преразпределяне на енергията. Това не е реално протичащ процес и енергия при него не се отделя т.е. Системата не трябва да се разглежда като енергетично по-изгодна.**

Видове хибридизация на s и p АО



- Цялата молекула се разглежда като единна КМ система съставена от две или повече ядра и електрони – подобно на атомите
- Поведението на електроните в молекулата се описва от вълнови функции
- Решаването на уравнението на Шрьодингер – собствени функции наречени МО, собствени стойности - съответните енергии
- Вълновата ψ -я се конструира като линейна комбинация от АО на участващите във взаимодействието партньори
- Квадрата на вълновата функция – вероятност за намиране на електрона в даден обем
- Електонен облак (както при атома)

Две ядра и два електрона

Всеки от двата H атома участва с 1s-АО съответно φ_1 и φ_2

ЛК от двете АО ще дава следната МО:

$$\Psi = c_1 \varphi_1 + c_2 \varphi_2$$

Вероятността да се намира електрон на тази орбитала е:

$$\Psi^2 = c_1^2 \varphi_1^2 + c_2^2 \varphi_2^2 + 2 c_1 \varphi_1 c_2 \varphi_2$$

Двата H атома в H_2 са неразличими следователно ел. плътност около двете ядра трябва да е еднаква:

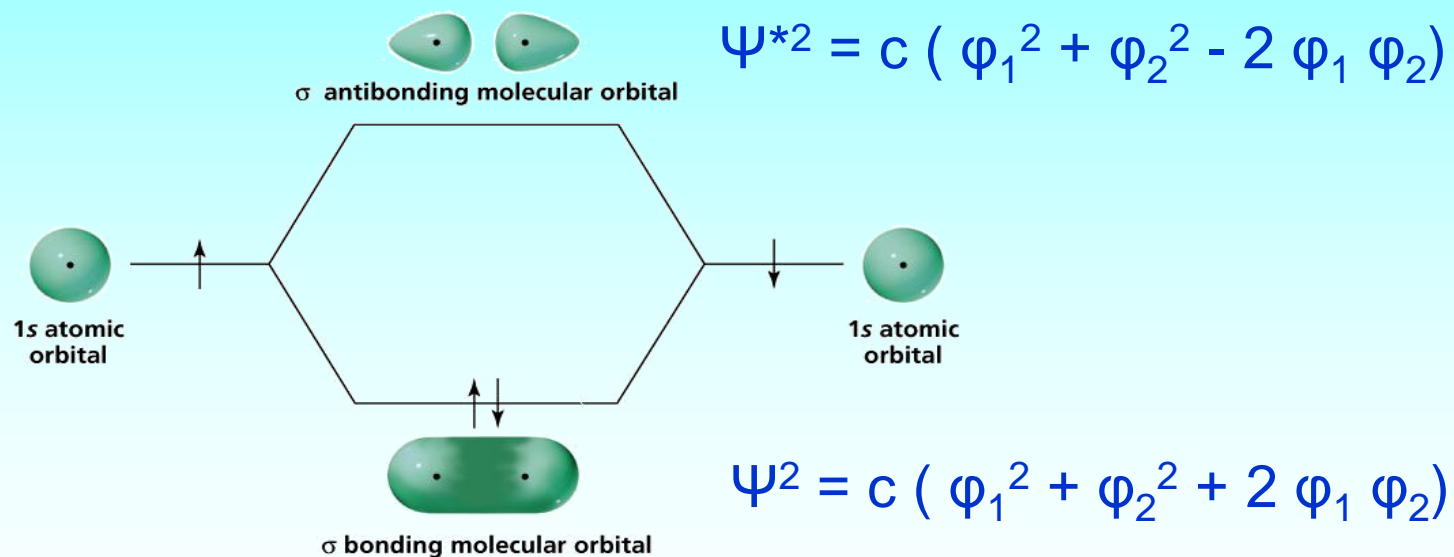
$$c_1^2 = c_2^2 \Rightarrow c_1 = c_2$$

Двете орбитали удовлетворяващи това условие са:

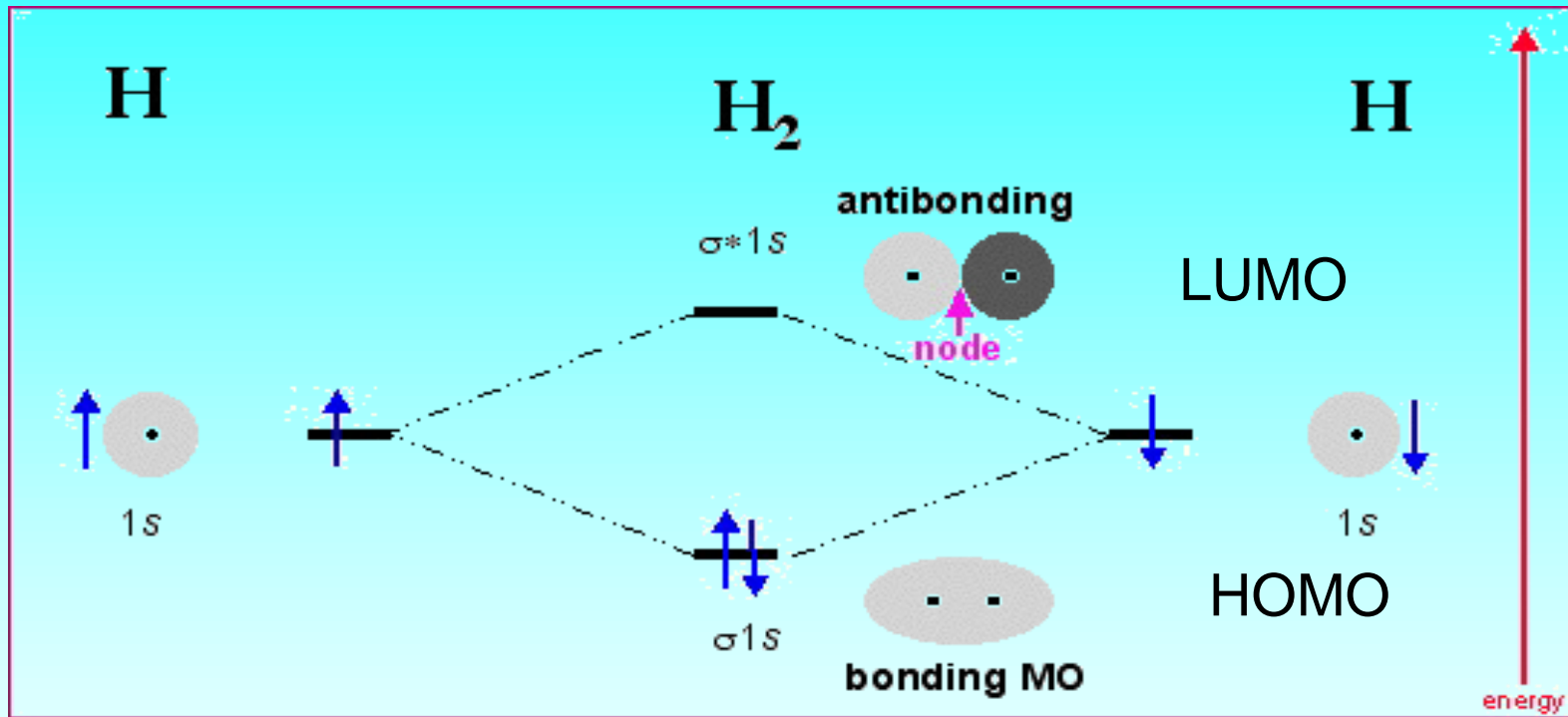
$$\Psi = c (\varphi_1 + \varphi_2)$$

$$\Psi^* = c (\varphi_1 - \varphi_2)$$

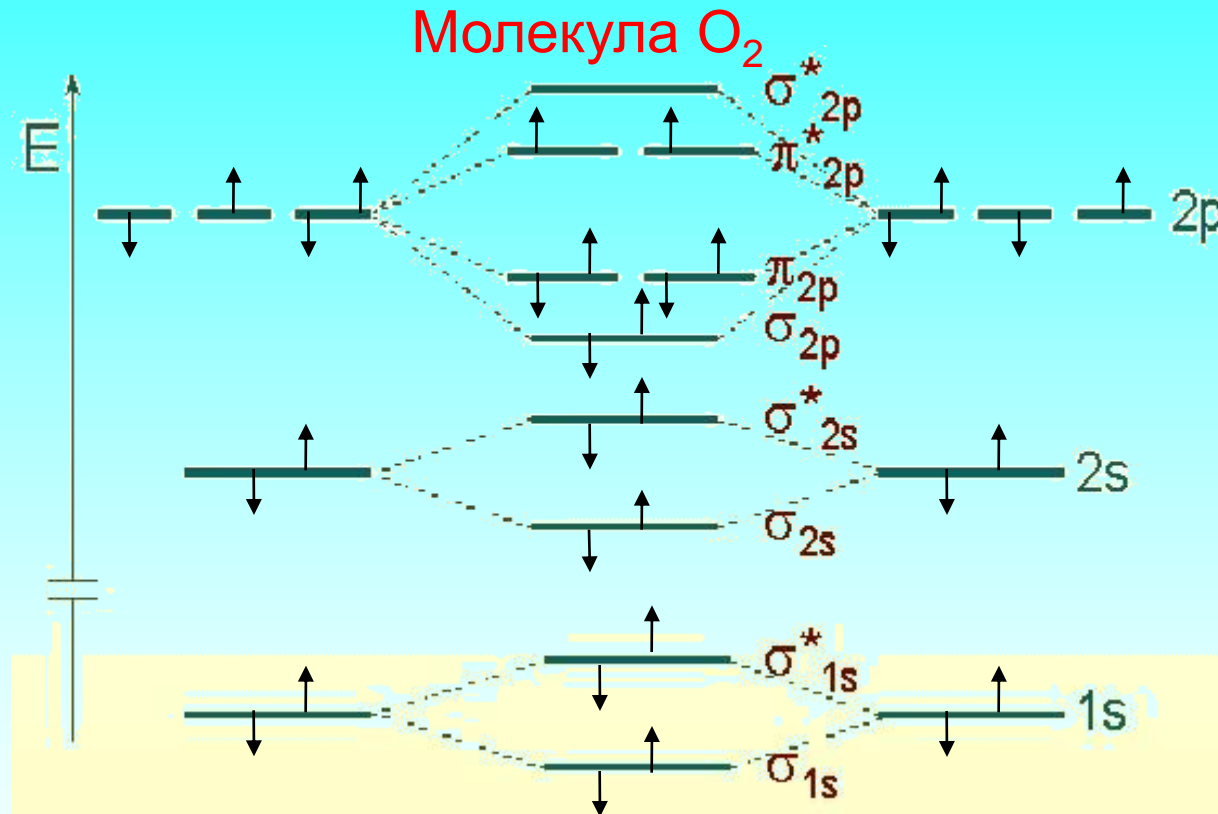
Вероятностните разпределения съответстващи на двете орбитали са:



- σ – МО – електронната плътност е най-висока по междуядренната ос
- π – МО – електронната плътност е нула по междуядренната ос
- Св. МО – електронната плътност между атомите е висока
- Анти св. МО – електронната плътност е нула в областта на свързване на атомите
- НОМО – най-високата заета МО
- LUMO – най-ниската свободна МО

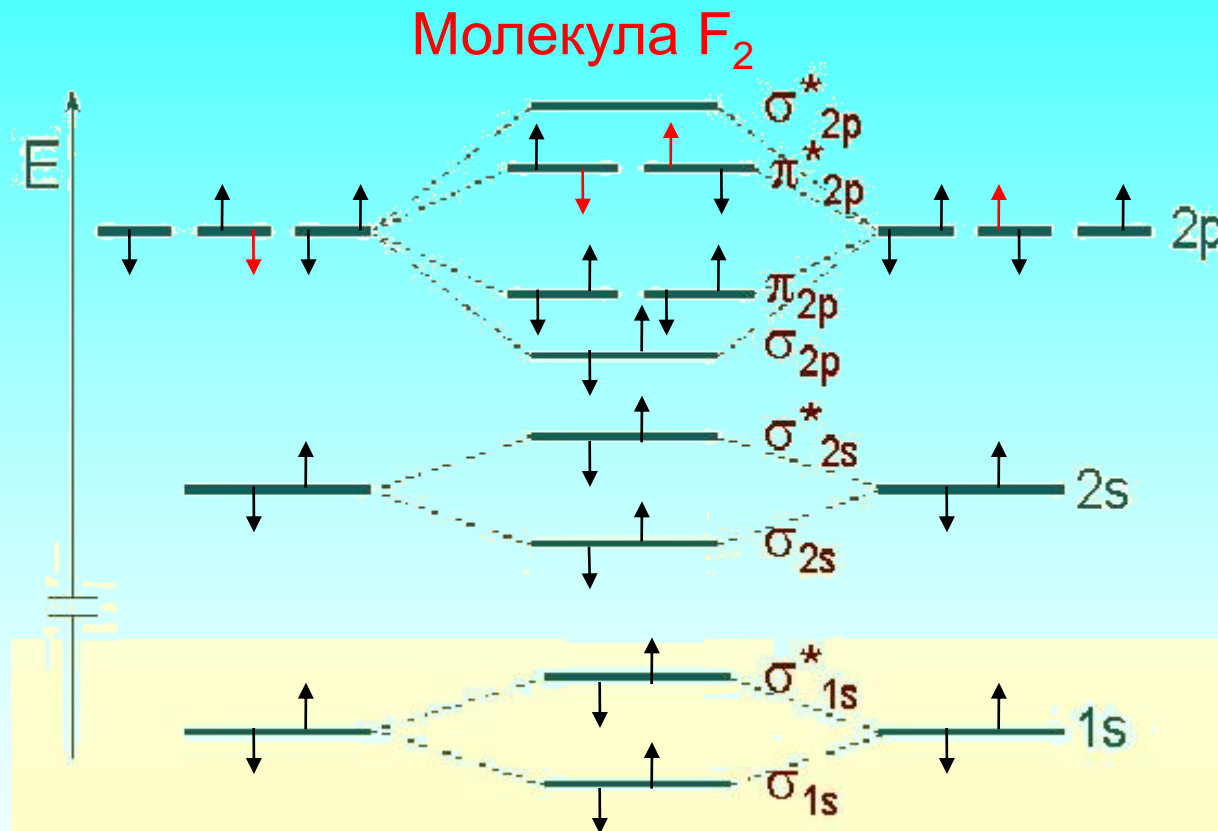


- Електронна конфигурация H₂ [(σ_{1s})²]
- Кратност на връзката за H₂ е 1
 $\frac{1}{2}(\text{броя св.е} - \text{броя на антисв. е})$
- Магнитни свойства - диамагнитна



Кратност на връзката $\frac{1}{2}(10 - 6) = 2$ т.е. (O = O)

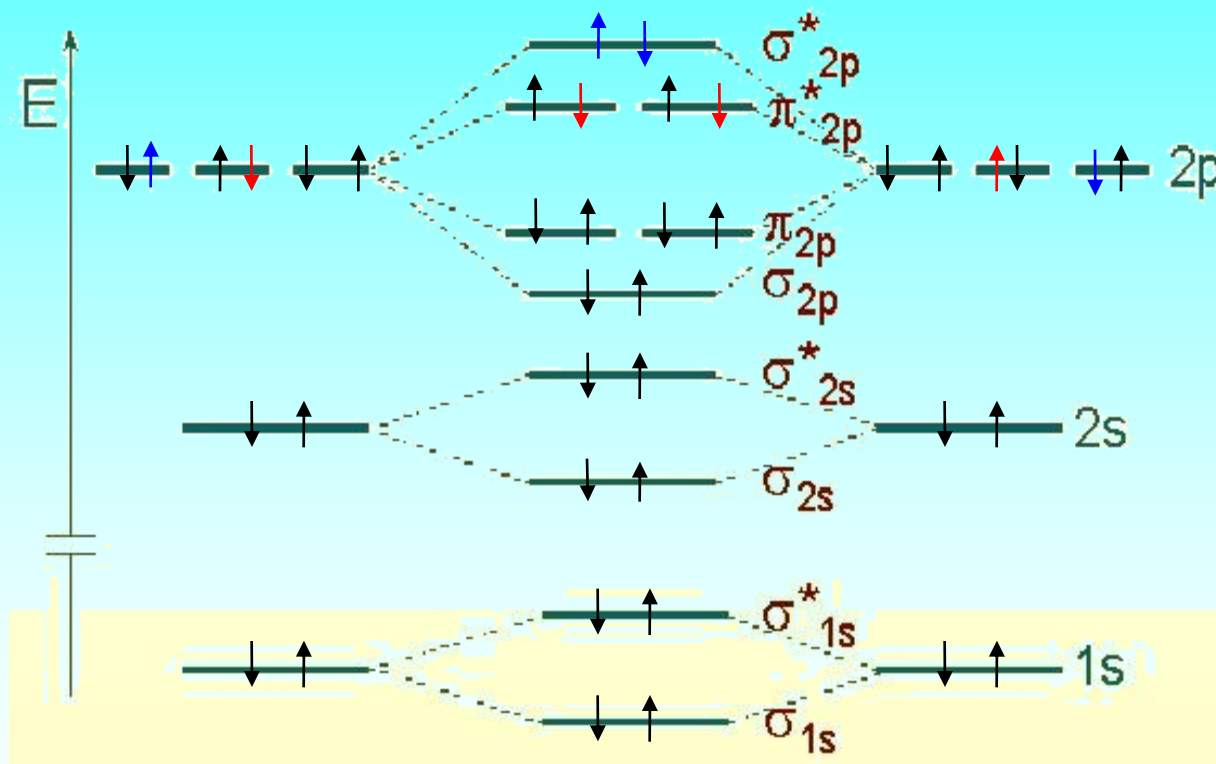
$E_d = 642 \text{ kJ/mol}$



Кратност на връзката $\frac{1}{2}(10 - 8) = 1$ т.е. (F – F)

$E_d = 494 \text{ kJ/mol}$

Молекула Ne₂

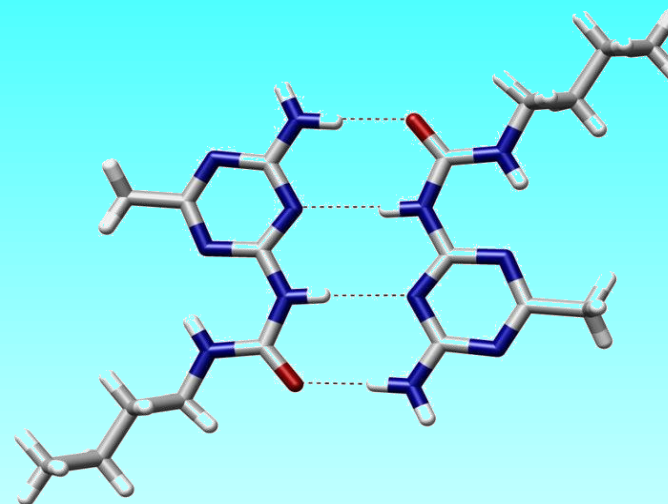


Кратност на връзката $\frac{1}{2}(10 - 10) = 0$ т.е. (~~Ne-Ne~~)

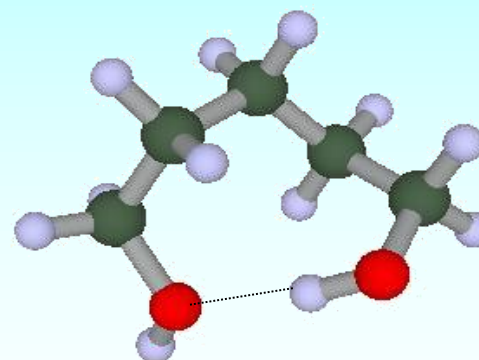
$E_d = 0$ kJ/mol Virtual drug design

- По-слаба от КХВ (притежава нейни характеристики) и по-силна от всички останали междумолекулни взаимодействия
 - Енергия на Н връзка ~ 1 до 40 kJ/mol
 - Дължина от 1.5 до 2.2 Å
- Винаги участва Н атом – междумолекулна и вътрешномолекулна
- Донор на Н-връзка е Н атом свързан към електроотрицателен атом, като F, Cl, O, N
- Акцептор във Н-връзка е друг електроотрицателен атом, като F, Cl, O, N към, който няма свързан Н атом.

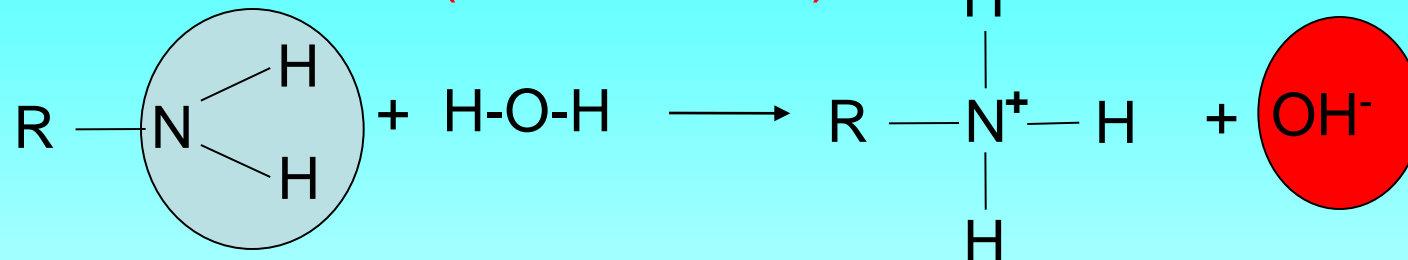
Междумолекулни ВВ



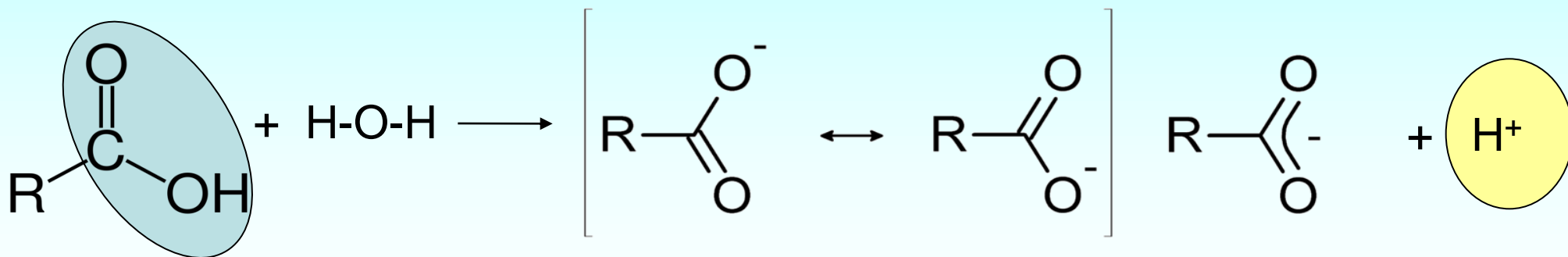
Вътрешно молекулни ВВ

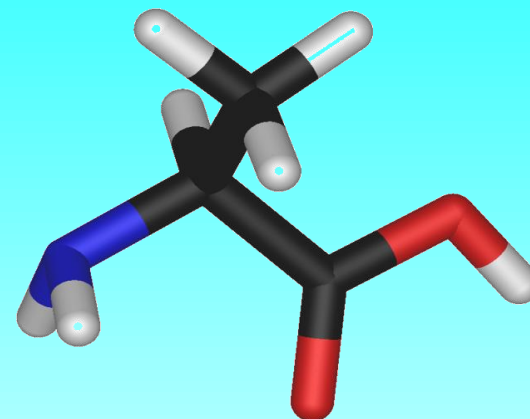
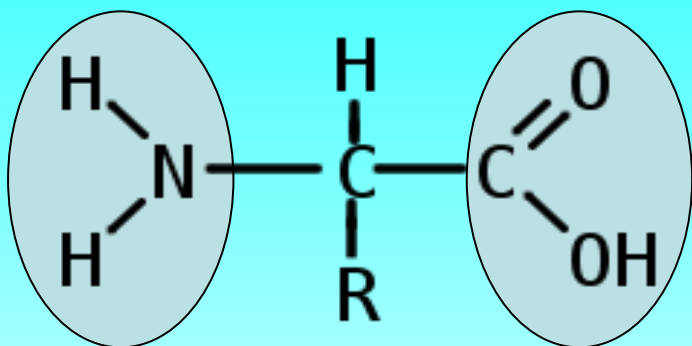


Амино съединения (основни с-ва)

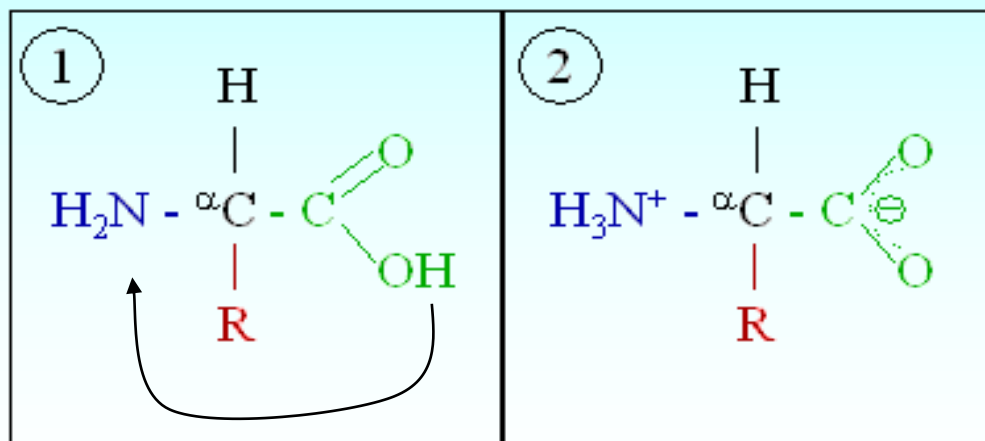


Карбоксилни киселини (киселинни с-ва)



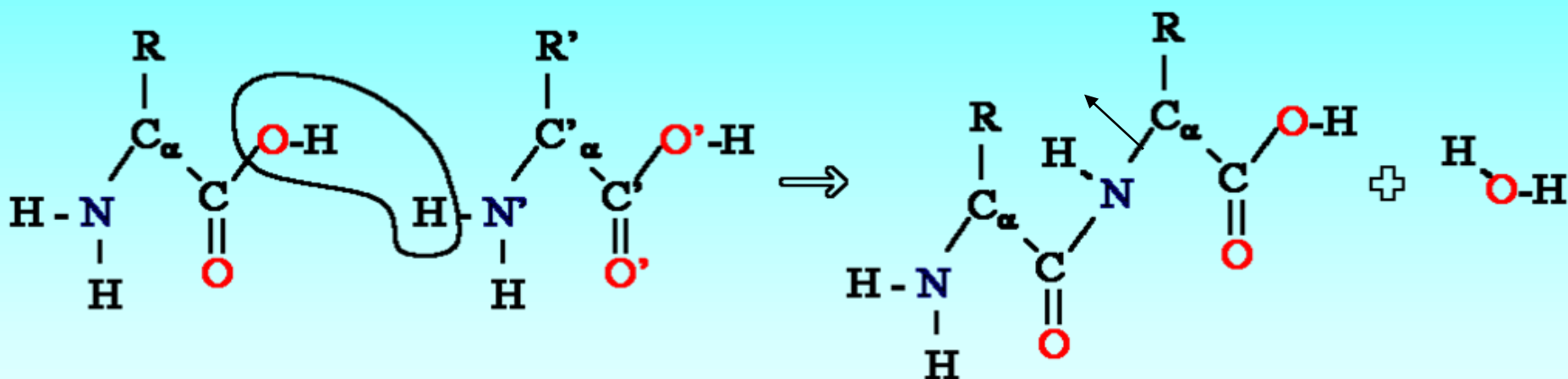


Поради двата типа функционални групи тази група съединения проявяват киселинно-основни с-ва



Цвитерйон

Изоелектрична точка



КХВ	Дължина (Å°)	Енергия (kJ/mol)
H-H	0.74	436
C-C	1.54	348
C=C	1.34	614
C≡C	1.20	839
O-O	1.48	145
O=O	1.21	498
N-N	1.45	170
N≡N	1.10	945
Водородна в-ка	1.50 – 2.20	1 - 40

молекулни взаимодействия



Type of Interaction	Model	Example	Dependence on Distance
(a) Charge–charge Longest-range force; nondirectional		$-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$	$1/r$
(b) Charge–dipole Depends on orientation of dipole		$-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$	$1/r^2$
(c) Dipole–dipole Depends on mutual orientation of dipoles			$1/r^3$
(d) Charge–induced dipole Depends on polarizability of molecule in which dipole is induced		$-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$	$1/r^4$
(e) Dipole–induced dipole Depends on polarizability of molecule in which dipole is induced			$1/r^5$
(f) Dispersion Involves mutual synchronization of fluctuating charges			$1/r^6$
(g) van der Waals repulsion Occurs when outer electron orbitals overlap			$1/r^{12}$
(h) Hydrogen bond Charge attraction + partial covalent bond			Length of bond