



evropský  
sociální  
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,  
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání  
pro konkurenceschopnost

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

# F1190 Úvod do biofyziky

## Masarykova Univerzita

### Podzimní semestr 2023

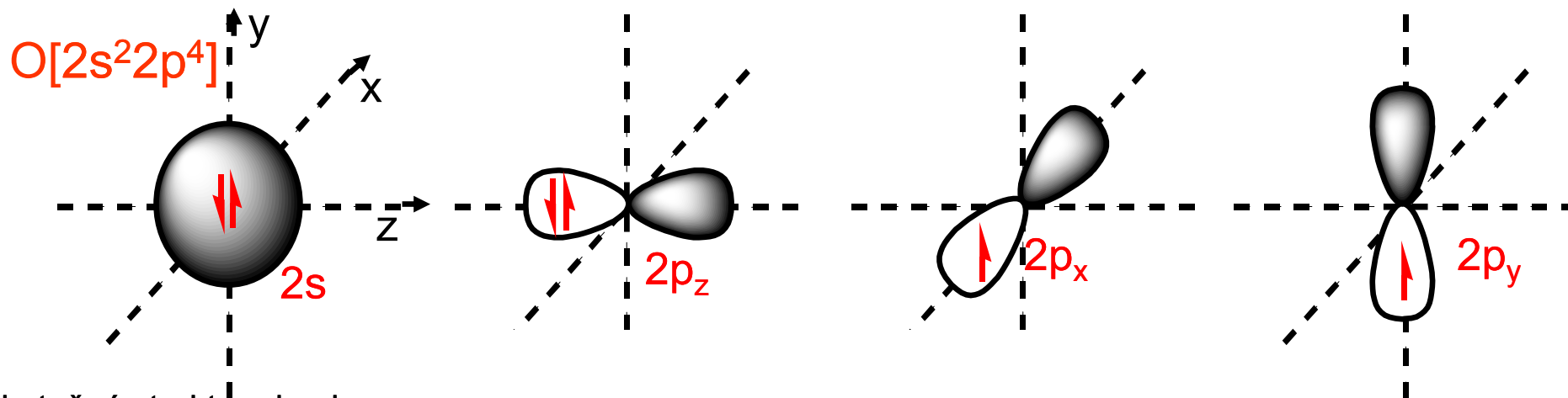
Prezentace k přednášce z 05.10.2023

Prof. Jiří Kozelka, Biofyzikální Laboratoř, Ústav fyziky kondenzovaných látek, PŘF MU, Kotlářská 2, [kozelka.jiri@gmail.com](mailto:kozelka.jiri@gmail.com)

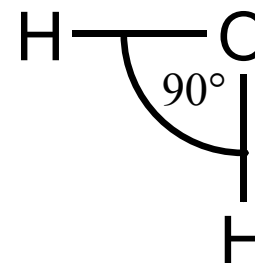
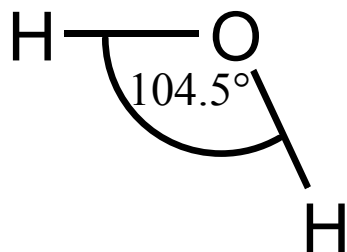
# Kovalentní vazba, hybridizace valenčních orbitálů

Kovalentní vazba vzniká sdílením elektronových párů dvěma atomy. Předpokladem je prostorový překryv valenčních orbitálů atomu A a atomu B, které dohromady obsahují dva elektrony. Překryvem atomových orbitálů vznikne vazebný molekulový orbitál, ve kterém se nyní oba elektrony pohybují. Nejčastěji vzniká vazba překryvem dvou jednoduše obsazených orbitálů, ale uvidíme příklady, kde oba elektrony do vazebného orbitálu dodá jeden atom, a valenční orbitál druhého atomu je prázdný.

Atom kyslíku obsahuje 6 valenčních elektronů v základní elektronové konfiguraci  $2s^2 2p^4$ . Orbitál  $2s$  a jeden z orbitálů  $2p$  jsou tedy obsazeny 2 elektrony, dva orbitály  $2p$  pak mají po jednom elektronu. Ty by mohly vytvořit dvě kovalentní vazby sdílením elektronů např. se dvěma atomy vodíku. Takovým sdílením elektronů by vznikla molekula vody ( $H_2O$ ) s pravoúhlou strukturou:



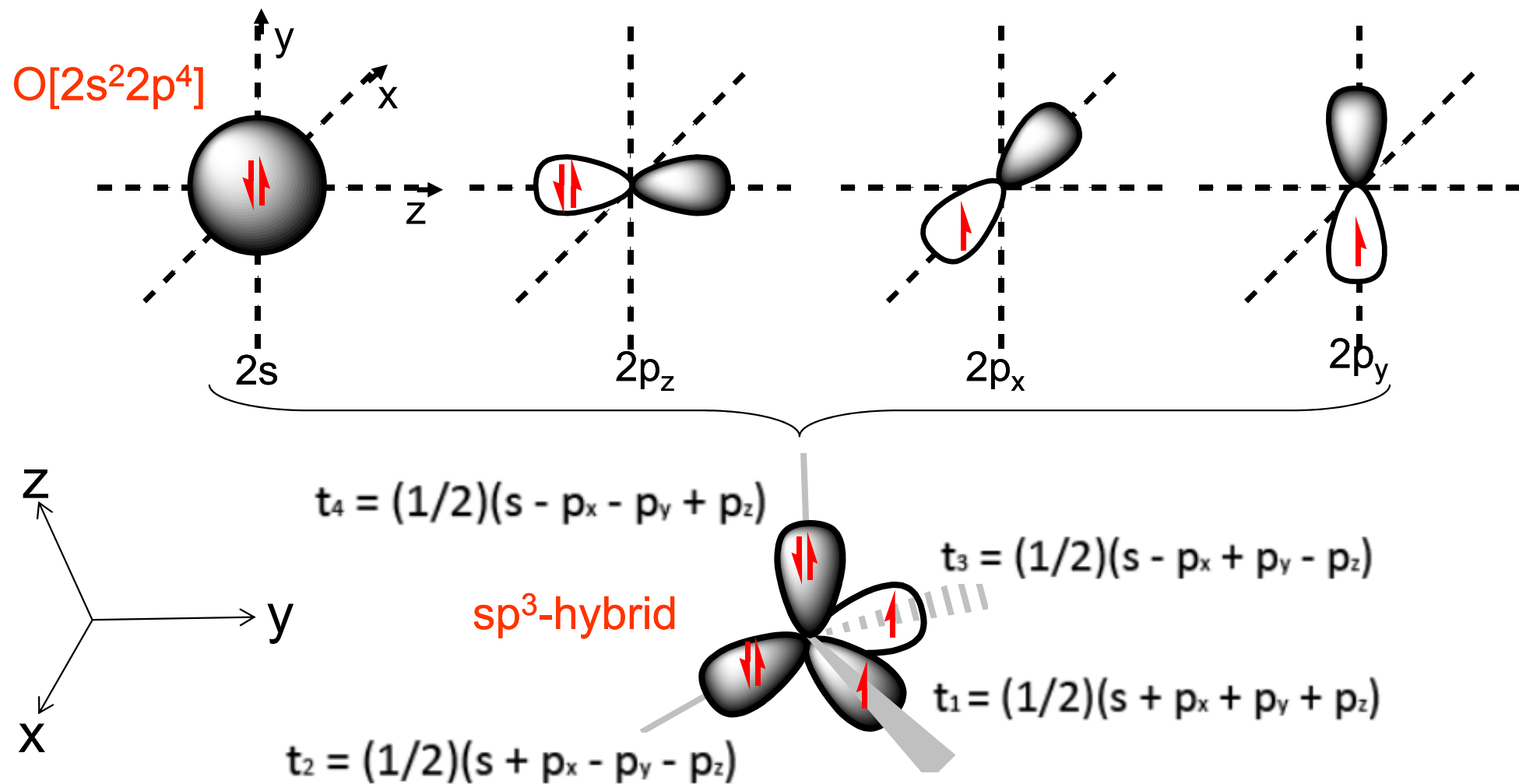
Skutečná struktura je ale jiná.:



# Kovalentní vazba, hybridizace valenčních orbitálů

Výpočty kvantové mechaniky strukturu molekul vody vysvětlují. Ukazují, že na vazbě s vodíkem se podílí u kyslíku jak orbitály 2p, tak orbitály 2s. V molekule vody je atom kyslíku obklopen čtyřmi molekulovými orbitály v přibližně tetraedrické geometrii. Dva z nich jsou vazebné a spojují atom kyslíku se dvěma atomy vodíku, dva jsou nevazebné.

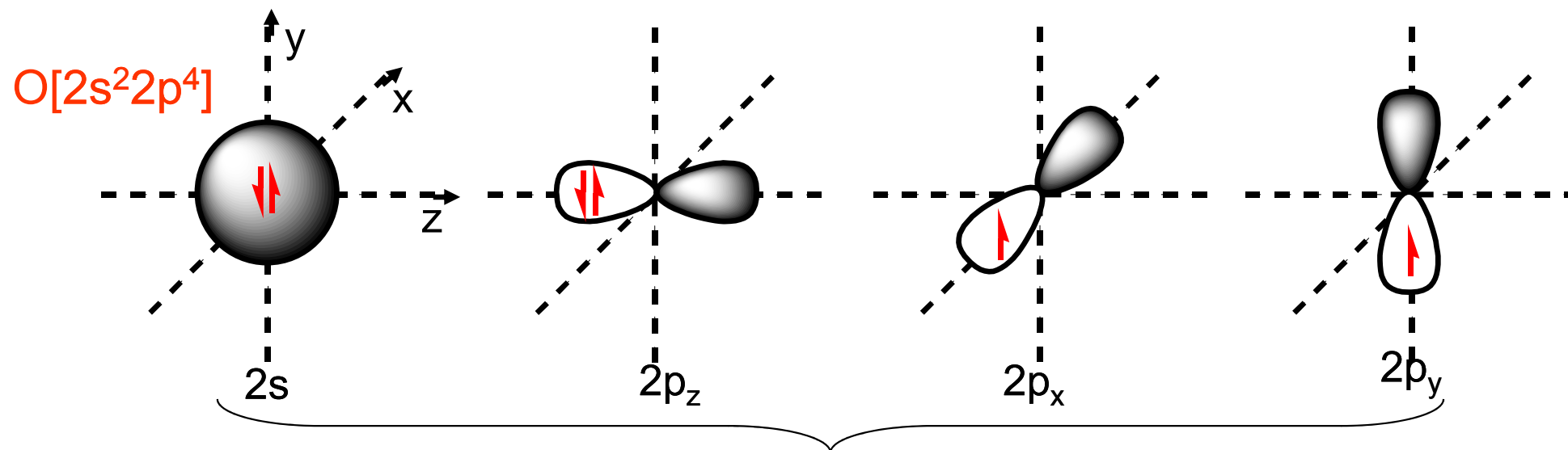
K tomuto výsledku lze dojít pomocí tzv. „hybridizačního“ modelu: Lineární kombinací orbitálů 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> a 2p<sub>z</sub> vznikne tzv. sp<sup>3</sup> hybrid, 4 orbitály s tetraedrickou symetrií:



# Kovalentní vazba, hybridizace valenčních orbitálů

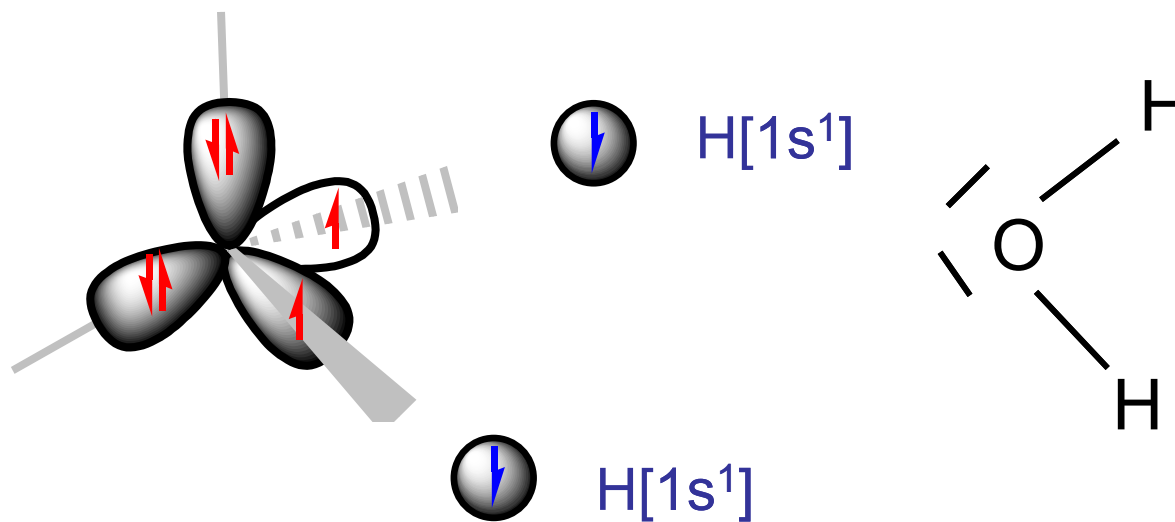
Výpočty kvantové mechaniky strukturu molekul vody vysvětlují. Ukazují, že na vazbě s vodíkem se podílí u kyslíku jak orbitály 2p, tak orbitály 2s. V molekule vody je atom kyslíku obklopen čtyřmi molekulovými orbitály v přibližně tetraedrické geometrii. Dva z nich jsou vazebné a spojují atom kyslíku se dvěma atomy vodíku, dva jsou nevazebné.

K tomuto výsledku lze dojít pomocí tzv. „hybridizačního“ modelu: Lineární kombinací orbitálů 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub> a 2p<sub>z</sub> vznikne tzv. sp<sup>3</sup> hybrid, 4 orbitály s tetraedrickou symetrií:



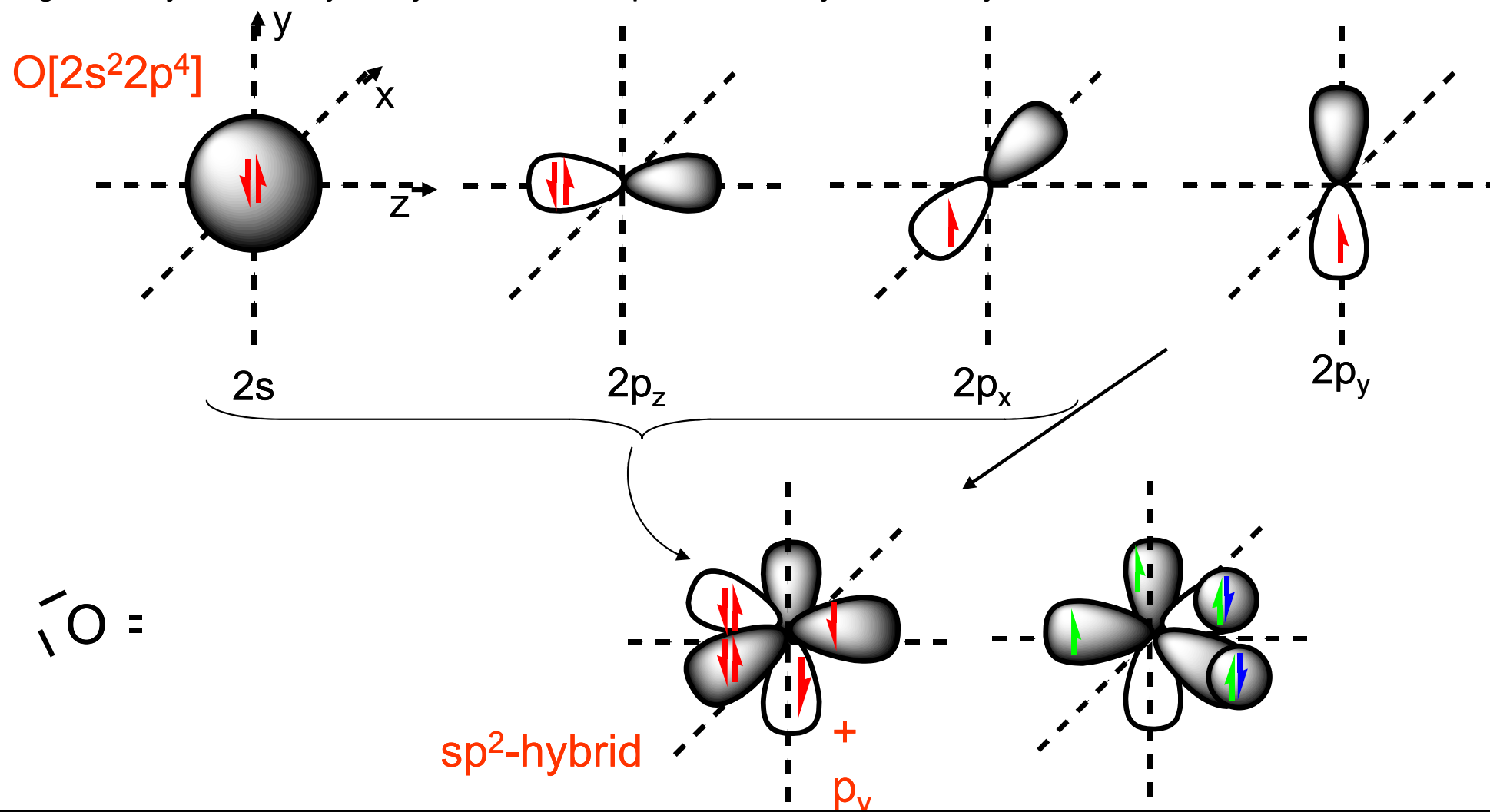
Obsazením 6 valenčních elektronů do čtyř sp<sup>3</sup> orbitálů jsou 2 orbitály sp<sup>3</sup>-hybridu plně obsazeny a 2 zcela. Ty mohou vytvořit 2 vazby např. sdílením elektronů se 2 atomy vodíku.

Tím vznikne molekula vody, která obsahuje kromě vazebných orbitálů dva nevazebné. Jejich existence se projevuje např. tvořením vodíkových můstků (viz mezimolekulární síly).



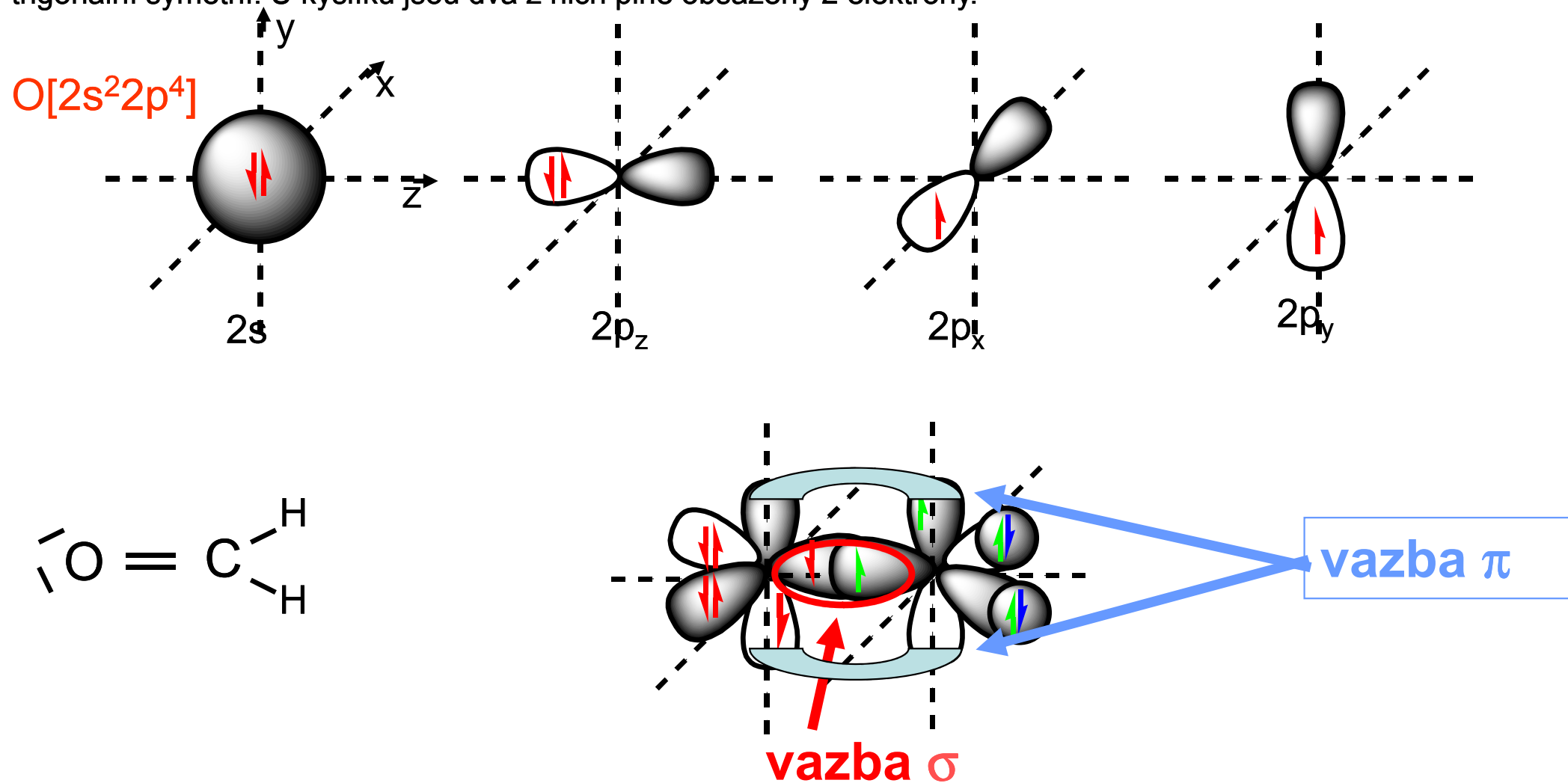
# Kovalentní vazba, hybridizace valenčních orbitálů

**Dvojná vazba** vzniká překryvem **dvou párů** atomových orbitálů. Podle zákonů kvantové mechaniky mohou spolu kombinovat a tvořit vazbu jen atomové orbitály se stejným počtem tzv. nodálních rovin (s nulovou elektronovou hustotou) **procházejících osou vazby**, a tyto roviny musí být oběma orbitálům společné. (Názvosloví atomových orbitálů: orbitál s: sférická symetrie, žádná nodální rovina; orbitál p: 1 rovina; orbitál d: 2 roviny; orbitál f: 3 roviny) Příkladem je dvojná vazba C=O v molekule formaldehydu (methanal). Její vznik je možno si představit tak, že orbitál  $p_y$  kyslíku vytvoří vazebný orbitál s podobným orbitálem druhého atomu (uhlíku), tento orbitál má nodální rovinu xz, kterou prochází osa vazby, takové orbitály se označují  $\pi$  (v analogii s atomovými orbitály s jednou nodální rovinou, které označujeme p). Lineární kombinací orbitálů  $2s$ ,  $2p_x$  a  $2p_z$  vznikne „ $sp^2$ -hybrid“, tři orbitály s trigonální symetrií. U kyslíku jsou dva z nich plně obsazeny 2 elektrony.



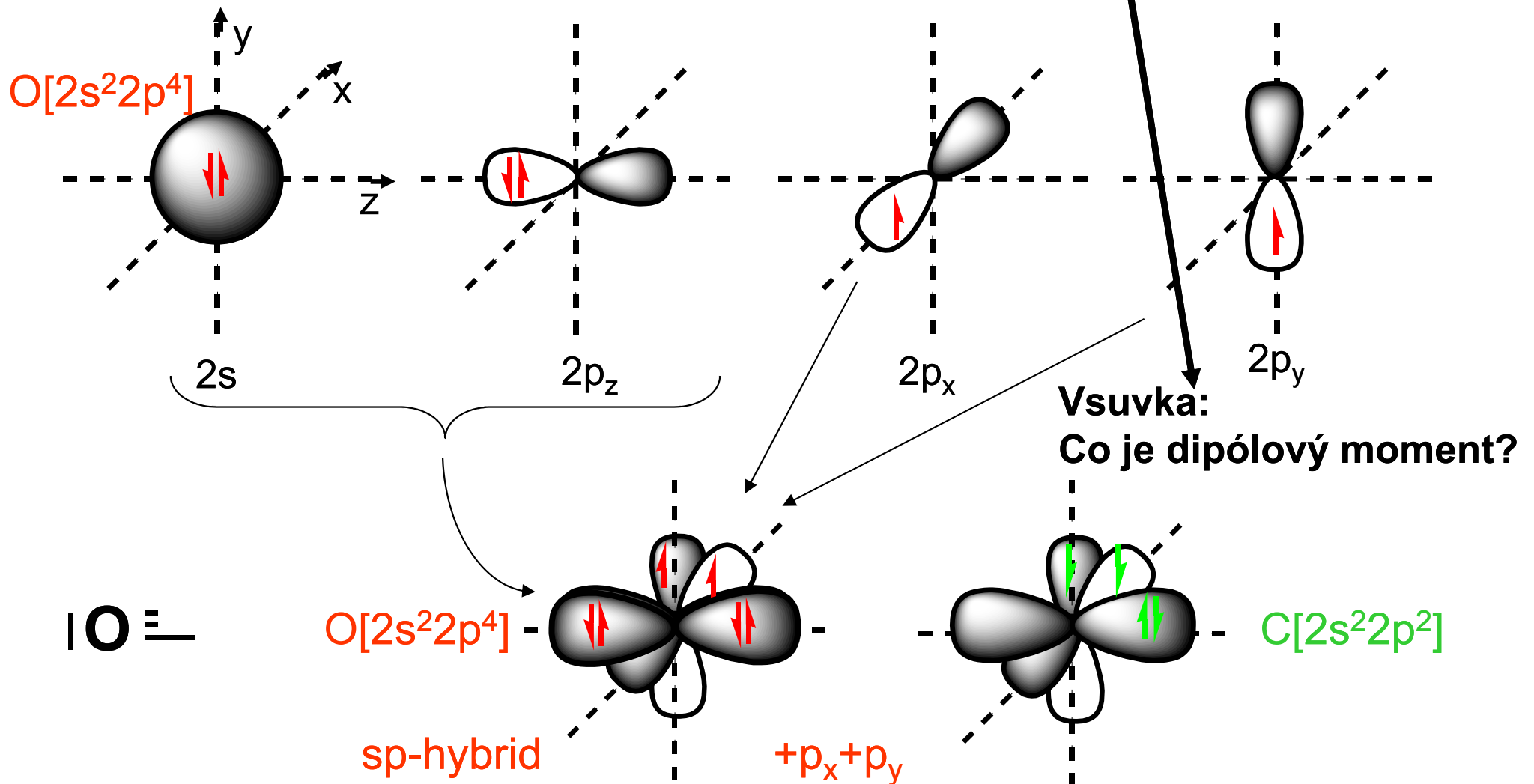
# Kovalentní vazba, hybridizace valenčních orbitálů

**Dvojná vazba** vzniká překryvem **dvou párů** atomových orbitálů. Podle zákonů kvantové mechaniky mohou spolu kombinovat a tvořit vazbu jen atomové orbitály se stejným počtem tzv. nodálních rovin (s nulovou elektronovou hustotou) **procházejících osou vazby**, a tyto roviny musí být oběma orbitálům společné. (Názvosloví atomových orbitálů: orbitál s: sférická symetrie, žádná nodální rovina; orbitál p: 1 rovina; orbitál d: 2 roviny; orbitál f: 3 roviny) Příkladem je dvojná vazba C=O v molekule formaldehydu (methanal). Její vznik je možno si představit tak, že orbitál  $p_y$  kyslíku vytvoří vazebný orbitál s podobným orbitálem druhého atomu (uhlíku), tento orbitál má nodální rovinu xz, kterou prochází osa vazby, takové orbitály se označují  $\pi$  (v analogii s atomovými orbitály s jednou nodální rovinou, které označujeme p). Lineární kombinací orbitálů 2s,  $2p_x$  a  $2p_z$  vznikne „ $sp^2$ -hybrid“, tři orbitály s trigonální symetrií. U kyslíku jsou dva z nich plně obsazeny 2 elektrony.



# Kovalentní vazba, hybridizace valenčních orbitálů

**Trojná vazba** vzniká překryvem tří párů orbitálů: dvou párů, které mají 1 nodální rovinu (2 na sebe kolmé vazby  $\pi$ ), a jednoho páru, který nemá žádnou (vazba  $\sigma$ ). Příkladem je molekula CO, která podle pravidla o elektronovém oktetu má vykazovat trojnou vazbu (Lewisův vzorec vlevo dole). Orbitály  $p_x$  a  $p_y$  překryvem vytvoří dva vazebné orbitály  $\pi_x$  a  $\pi_y$  v navzájem kolmých rovinách; tyto pojmu 4 elektrony. Lineární kombinací orbitálů  $2s$  a  $2p_z$  vznikne na obou atomech „ $sp$ -hybrid“, dva orbitály s lineární symetrií, z nichž jeden vytvoří vazbu  $\sigma$  a jeden zůstane nevazebný. V případě molekuly CO „dodá“ kyslík 4 vazebné elektrony, uhlík jen 2. Na atomu kyslíku vznikne tedy formální pozitivní náboj. Ve skutečnosti má molekula CO dipólový moment 0.11 D s negativním pólem na atomu uhlíku, navzdory větší elektronegativitě kyslíku. Toto potvrzuje oprávněnost našeho modelu.



# Dipólový moment

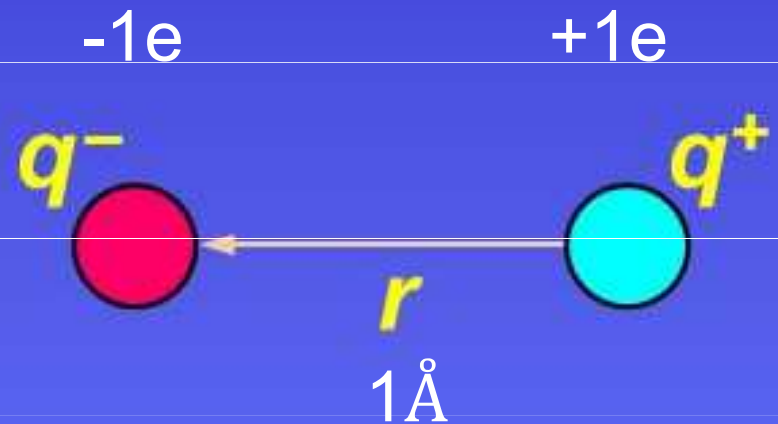
- kvantitativní vyjádření míry polarizace vazby
- měřitelná veličina

$$\mu_D = q e r$$

vazebný  
dipól

$$\mu_D = \sum e q_i r_i$$

dipól  
molekuly



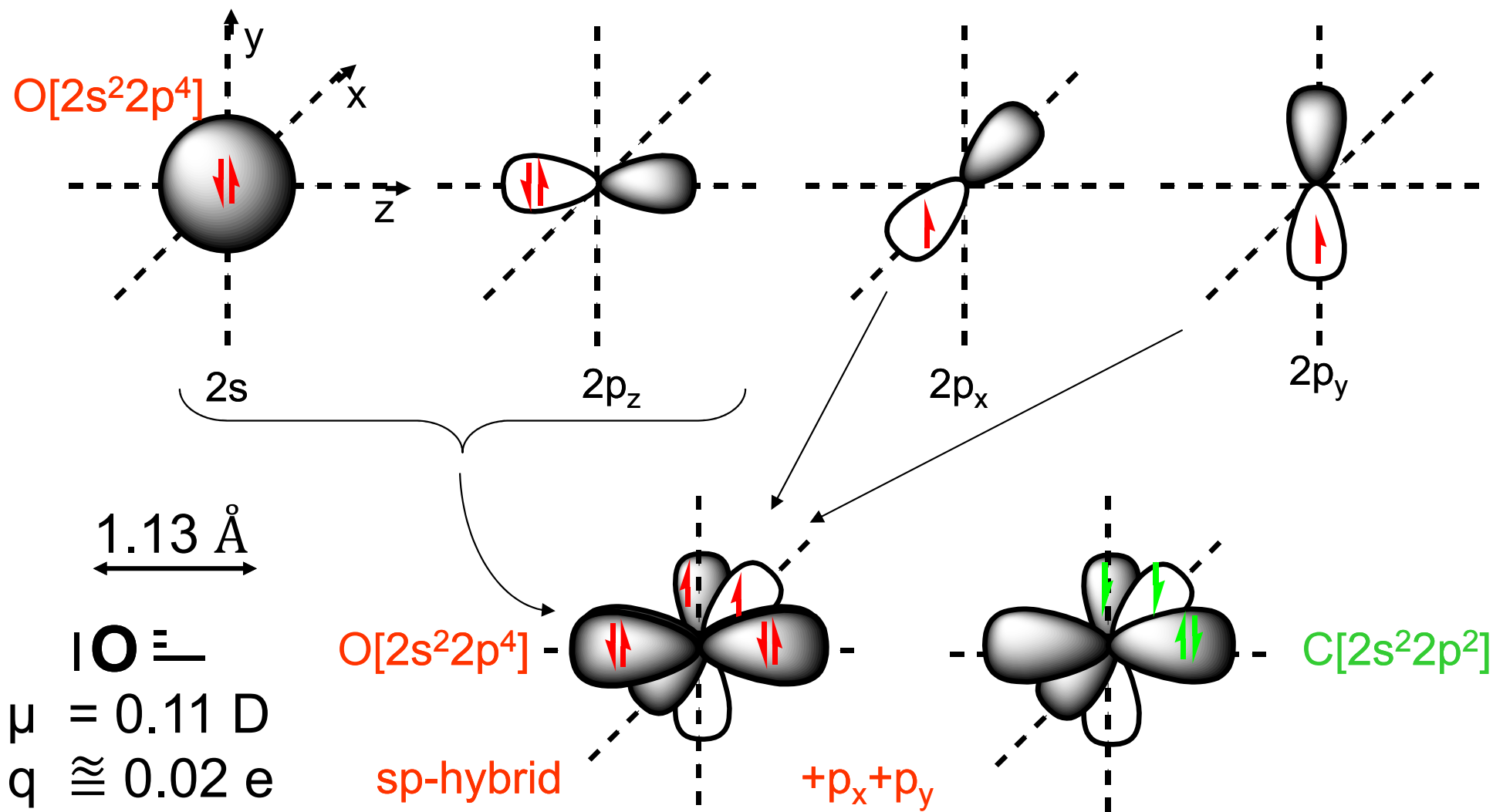
$$\mu = 4.803 \text{ D}$$

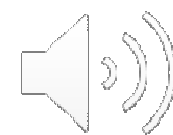
Jednotka dipólového momentu byla pojmenována po nositeli [Nobelovy ceny](#) za chemii v roce [1936](#), holandském fyzikálním chemikovi [Peteru Debyeovi](#), který se zabýval polárními molekulami



# Kovalentní vazba, hybridizace valenčních orbitálů

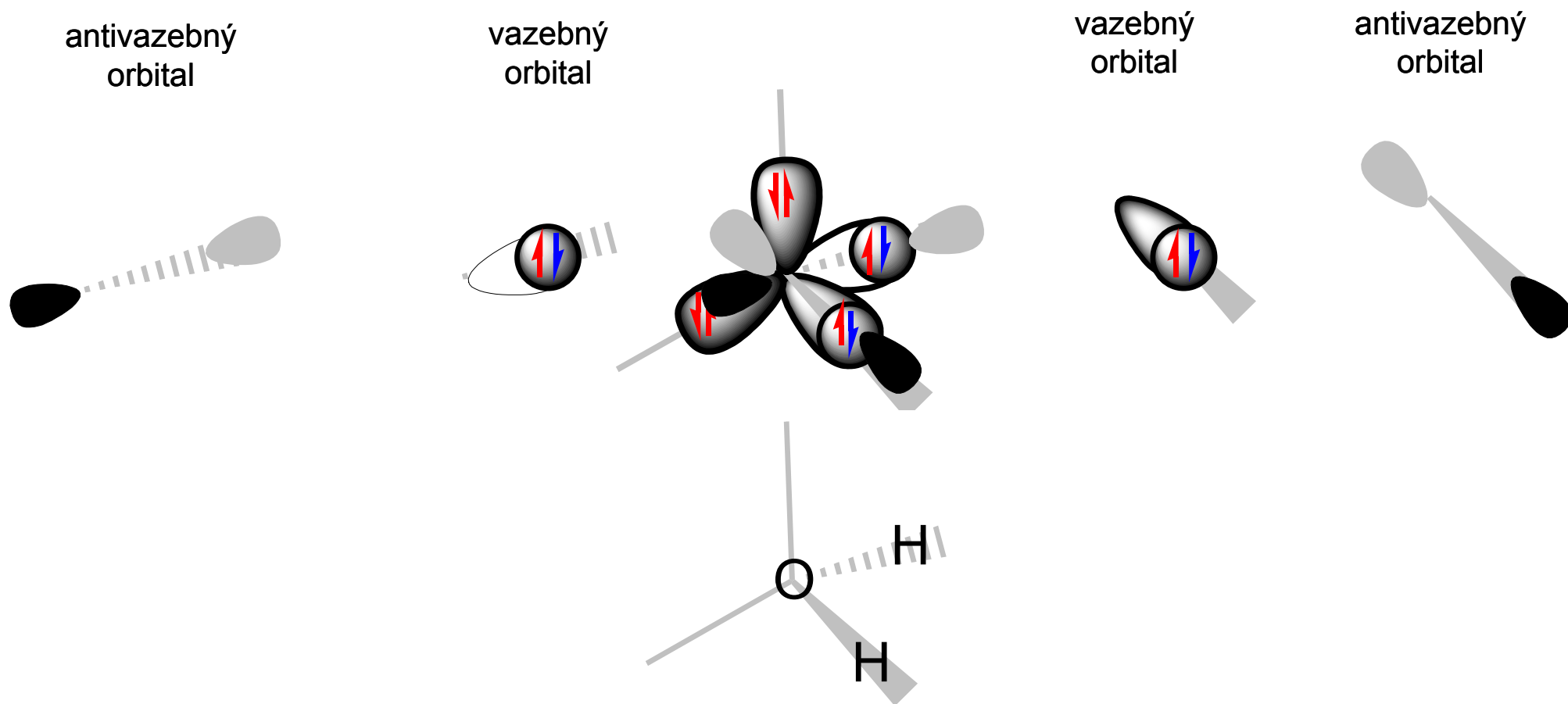
**Trojná vazba** vzniká překryvem tří párů orbitálů: dvou párů, které mají 1 nodální rovinu (2 na sebe kolmé vazby  $\pi$ ), a jednoho páru, který nemá žádnou (vazba  $\sigma$ ). Příkladem je molekula CO, která podle pravidla o elektronovém oktetu má vykazovat trojnou vazbu (Lewisův vzorec vlevo dole). Orbitály  $p_x$  a  $p_y$  překryvem vytvoří dva vazebné orbitály  $\pi_x$  a  $\pi_y$  v navzájem kolmých rovinách; tyto pojmu 4 elektrony. Lineární kombinací orbitálů  $2s$  a  $2p_z$  vznikne na obou atomech „sp-hybrid“, dva orbitály s lineární symetrií, z nichž jeden vytvoří vazbu  $\sigma$  a jeden zůstane nevazebný. V případě molekuly CO „dodá“ kyslík 4 vazebné elektrony. uník ien 2. Na atomu kyslíku vznikne tedy formální pozitivní náboj. Ve skutečnosti má molekula CO dipólový moment 0.11 D s negativním pólem na atomu uhlíku, navzdory větší elektronegativitě kyslíku. Toto potvrzuje oprávněnost našeho modelu.





# Antivazebné orbitály

Vraťme se k molekule vody. Viděli jsme, že 8 valenčních elektronů je umístěno po párech do dvou vazebných a dvou nevazebných orbitálů tvořených  $sp^3$ -hybridem kyslíku a orbitálů 1s dvou atomů vodíku. V teorii molekulových orbitálů (MO Theory) uvidíte, že vytvoření každého vazebného orbitálu provází vytvoření tzv. antivazebného orbitálu. Dva atomové orbitály obsazené jedním elektronem (např. jednoduše obsazený lalok  $sp^3$  hybridu kyslíku a jednoduše obsazený orbitál 1s vodíku) vytvoří vazebný orbitál, ve kterém oba elektrony vytvoří elektronový pár, a antivazebný orbitál, který zůstane prázdný. Zatímco vazebný orbitál je soustředěn mezi oběma jádry, u antivazebného orbitálu jsou oba hlavní „laloky“ vychýleny na opačnou stranu, než je partnerské jádro.

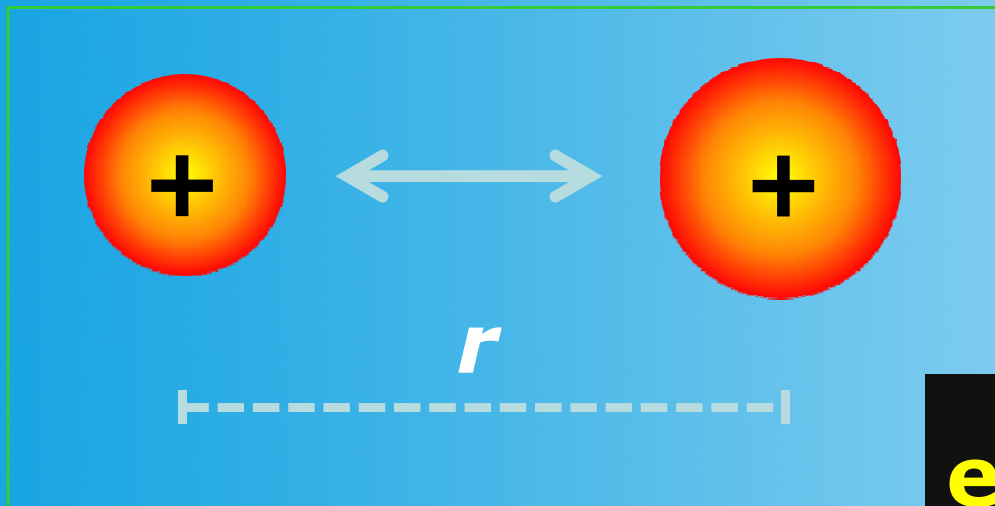


# MEZIMOLEKULÁRNÍ INTERAKCE

## 1. Interakce, při kterých se orbitály nepřekrývají

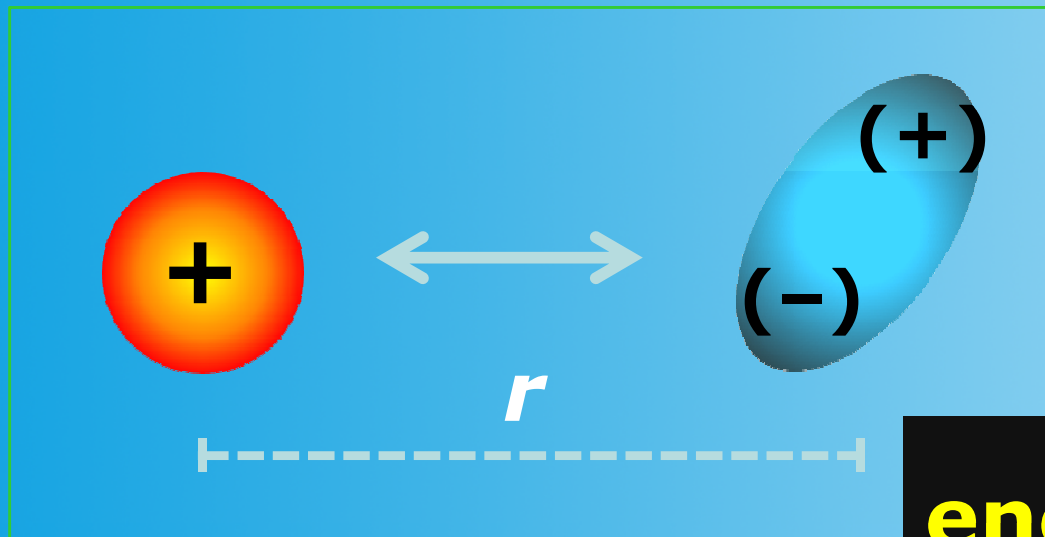
(s využitím upravených diapozitivů z přednášky prof. Ing.  
Miloslav Pekaře, CSc  
„Základní principy nanotechnologií“, VUT Brno)

- částice se stálým nábojem  
(ionty)
- klasická elektrostatika  
(Coulombův zákon)



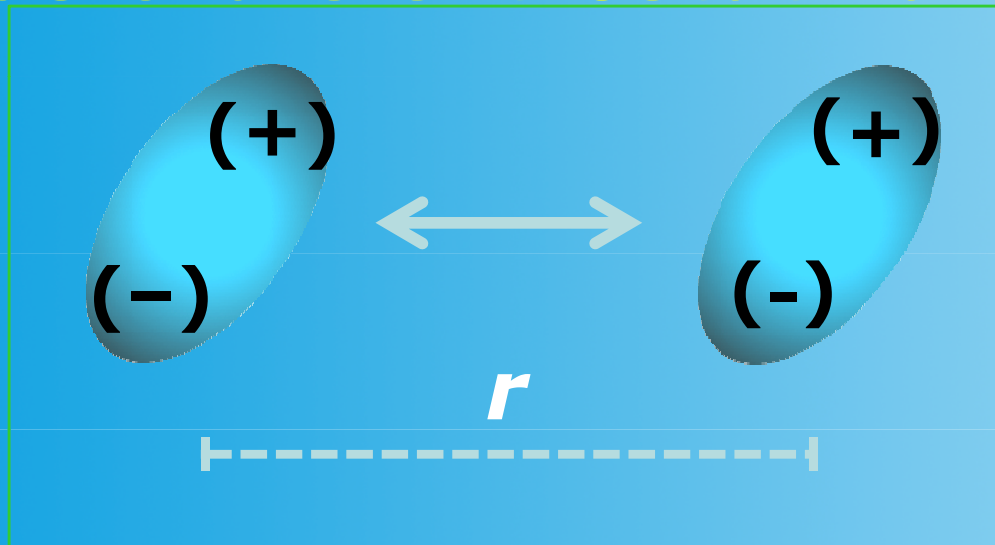
**energie  $\sim 1/r$**

- jedna částice se stálým nábojem (ion) a druhá bez náboje, ale elektricky nevyvážená (polární)
- klasická elektrostatika



**energie  $\sim 1/r^2$**

- částice bez náboje, ale elektricky nevyvážené (polární)  
Keesomovy interakce
- klasická elektrostatika



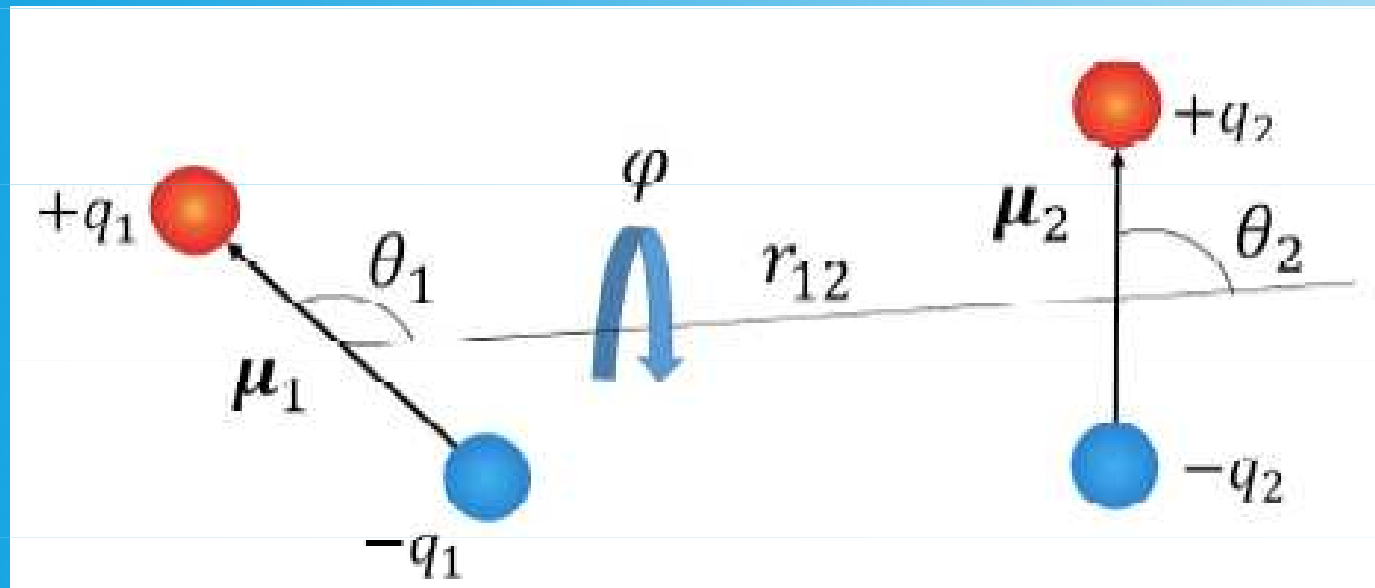
**energie  $\sim 1/r^3$**

Willem Hendrik Keesom  
(1876-1956)

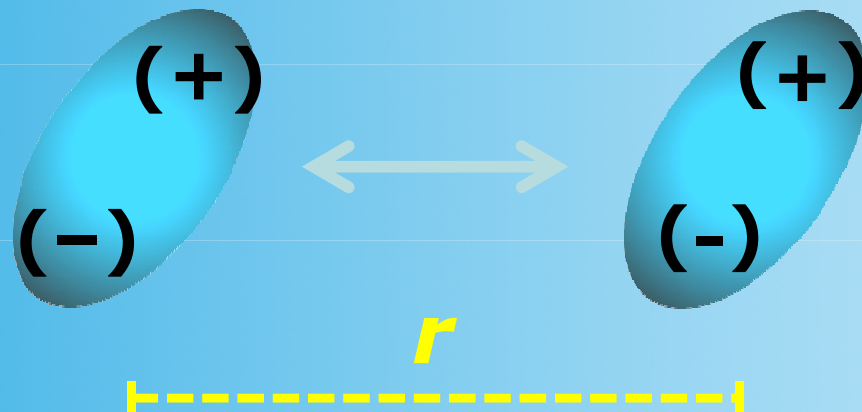
## interakce dipól-dipól

Interakce dipól-dipól. Dvě molekuly s nenulovým dipólovým momentem na sebe působí interakční energií

$$E_{int} = -\frac{\mu_i \mu_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^3} (2 \cos \theta_i \cos \theta_j - \sin \theta_i \sin \theta_j \cos \varphi)$$

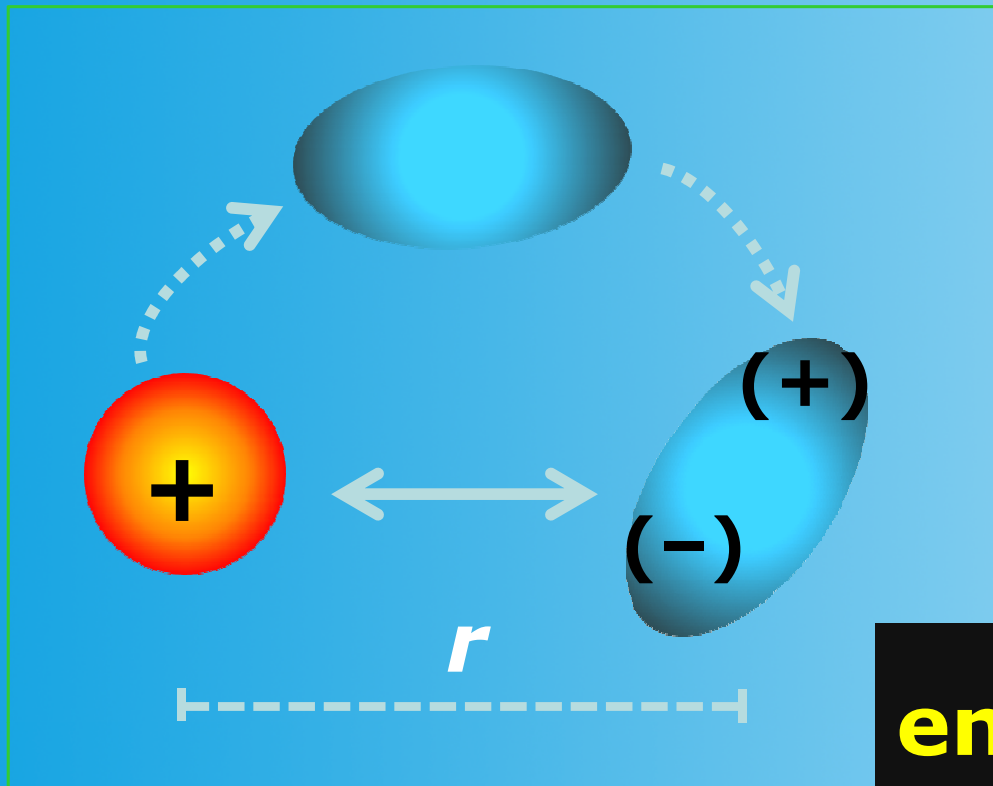


energie  $\sim 1/r^3$



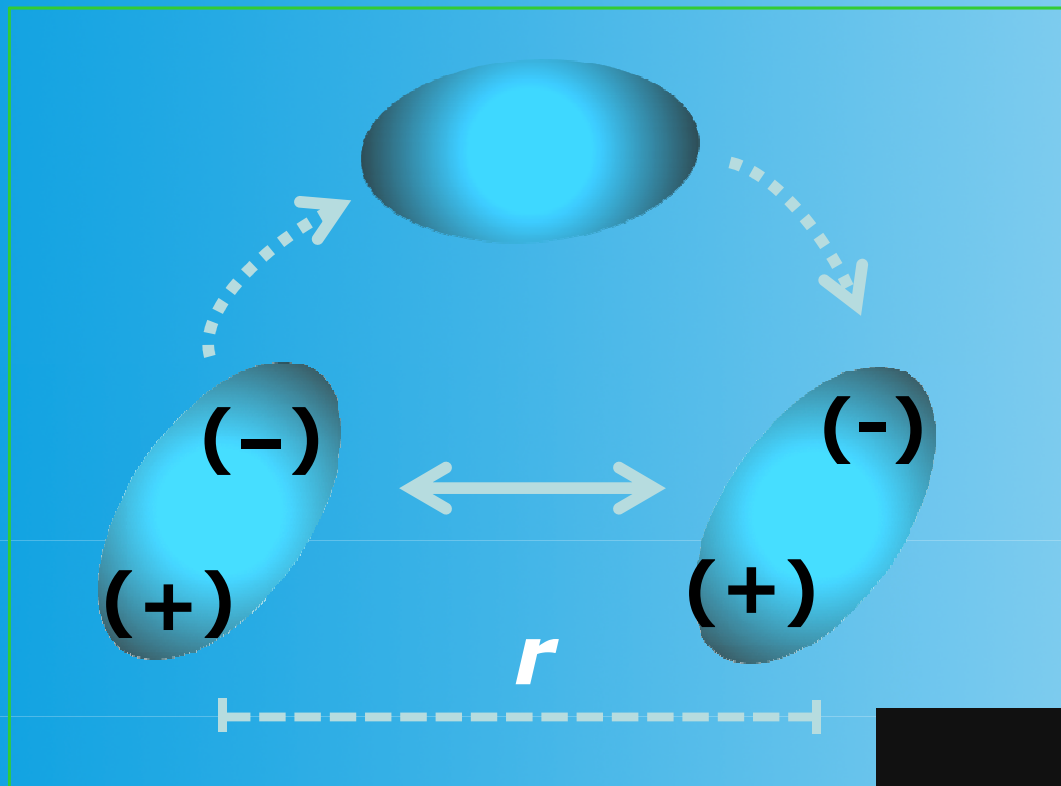


- ion elektricky „rozhodí“ původně nepolární molekulu = indukuje dipól
- klasická elektrostatika



**energie  $\sim 1/r^4$**

- dipól elektricky „rozhodí“ původně nepolární molekulu = indukuje dipól
- klasická elektrostatika (Debye)

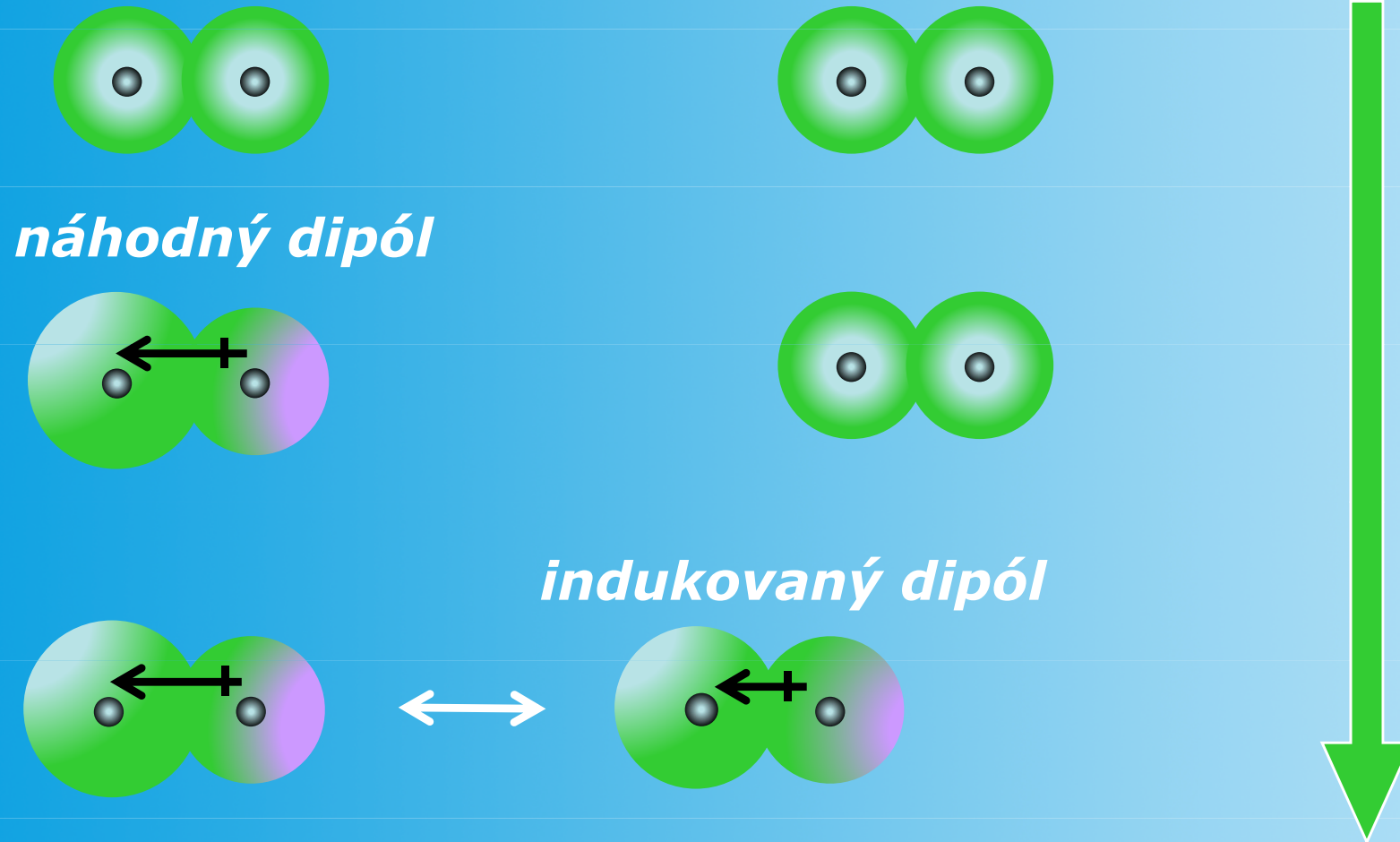


Peter Debye (1884-1966)

**energie  $\sim 1/r^6$**

# Interakce náhodný dipól-indukovaný dipól:

disperzní interakce

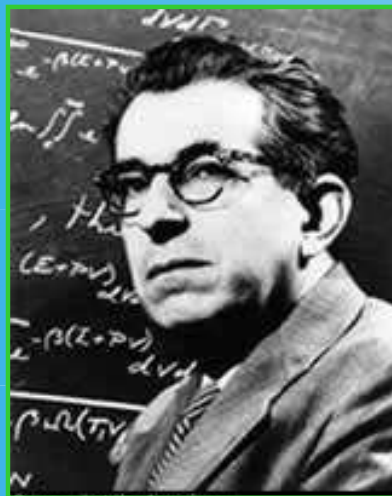


- **Dvě nepolární molekuly se navzájem elektricky „rozhodí“ (London)**

- **vždy a všude, přitažlivé**
- **např. příčina koheze kapalin, tuhých látek**
- **London**



Jack



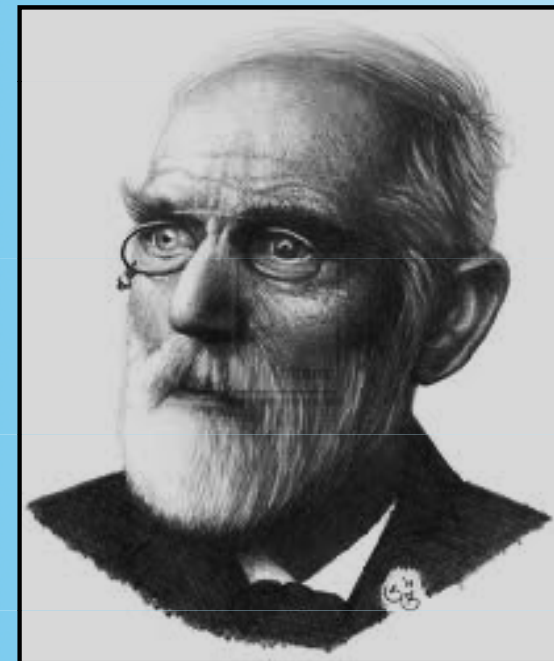
Fritz London  
(1900-1954)

**kvantová  
mechanika:  
energie  $\sim 1/r^6$**

## Souhrnné označení pro:

- Debye + Keesom + London
- **přitažlivé síly**

Johannes Diderik van der Waals  
(1837-1923)  
Nobel prize for physics 1910



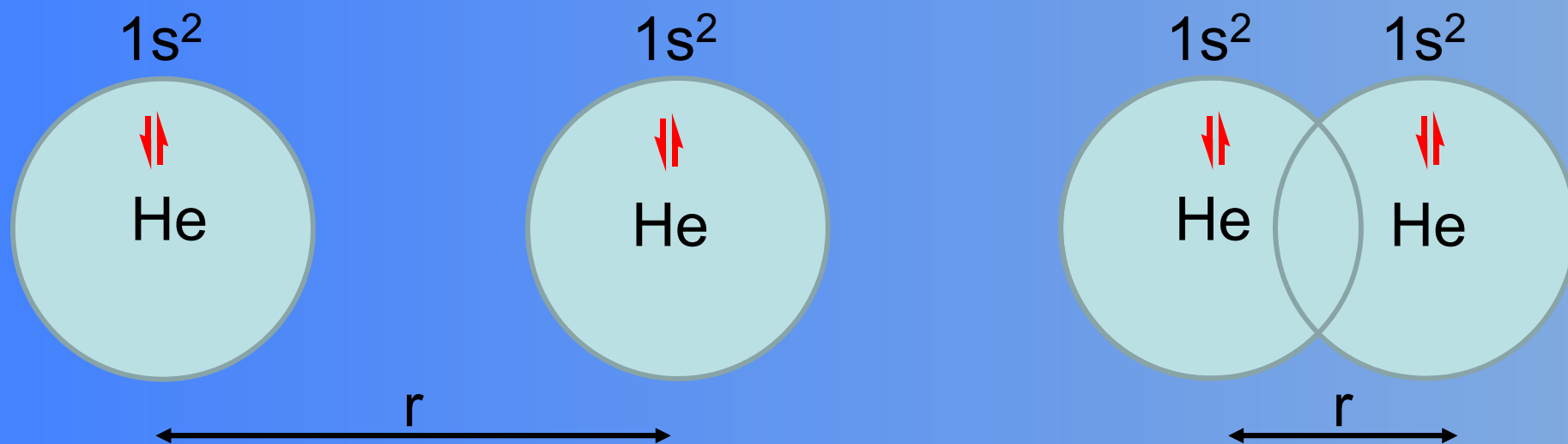
# MEZIMOLEKULÁRNÍ INTERAKCE

2. Interakce, při kterých se orbitály překrývají

2.1. Překryvové repulze

2.2. Přenos náboje (charge transfer)

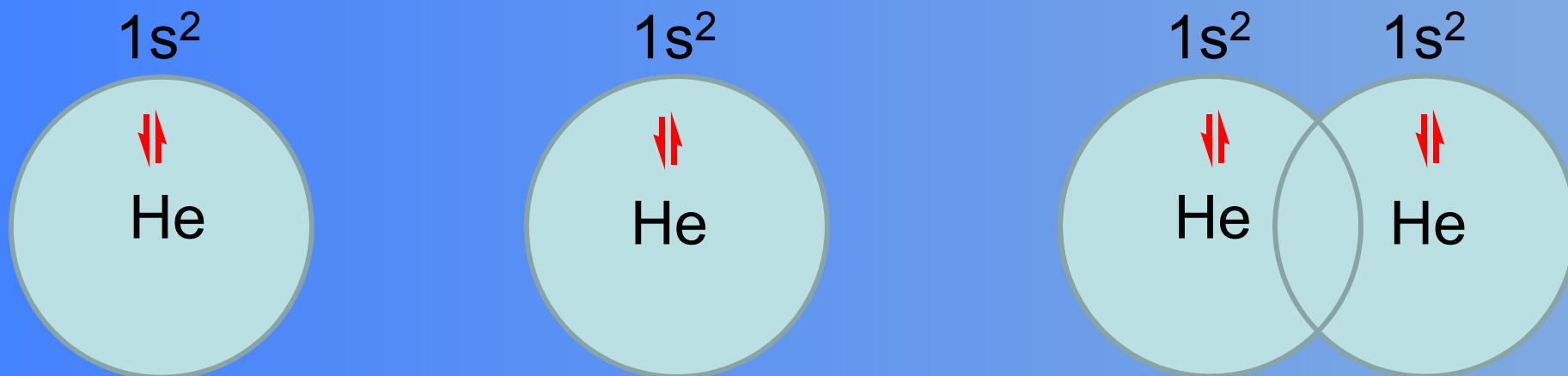
## Překryv obsazených orbitálů



Též "**Pauliho repulze**". Jsou způsobeny repulzí vzájemně se překrývajících elektronových hustot. **Pozor: podstatou této repulze není klasický elektrostatický efekt odpuzujících se elektronů!** Elektrony jedné molekuly sice odpuzují elektrony druhé molekuly, ale také přitahují její jádro, a výsledný efekt průniku elektronových obalů je stabilizace, tzv. «penetration energy», která je negativní! **Důvodem repulze je Pauliho princip výlučnosti dvou elektronů se stejným spinem ve stejném elektronovém obalu.**

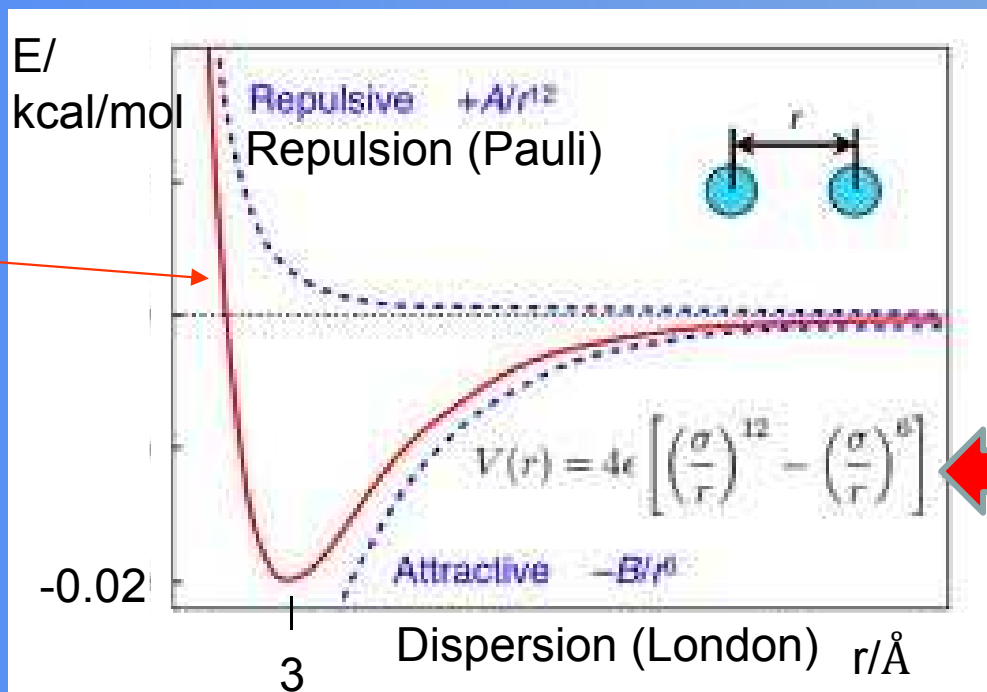
**energie  $\sim 1/r^n$   $n = 9-12$**

# Interakční energie dvou atomů He



Total interaction energy

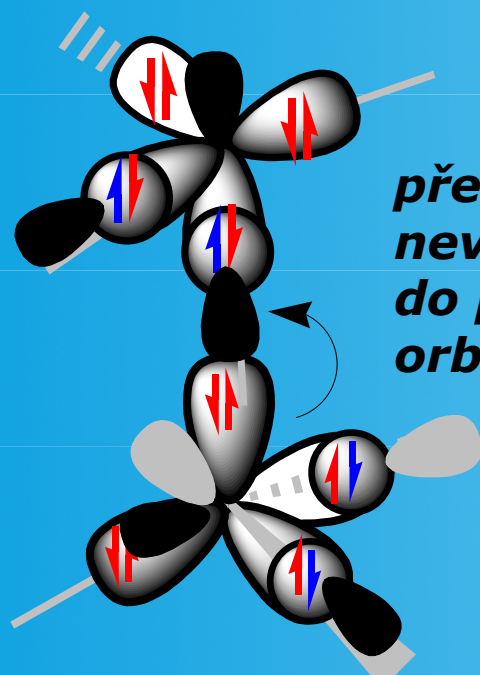
Elektrostatickou stabilizaci v důsledku prolínání elektronových obalů (penetration energy, viz předchozí obrázek) zde zanedbáváme.



« Lennard-Jonesův potenciál »

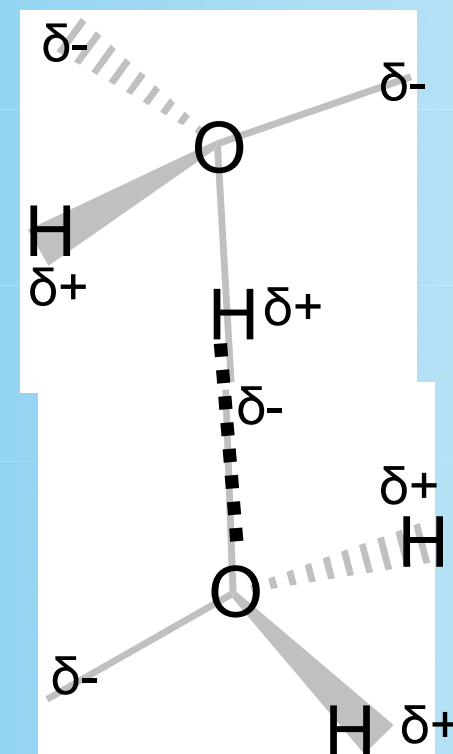


# přenos náboje (charge transfer), vodíkové můstky



*přenos náboje z obsazeného nevazebného orbitálu do prázdného antivazebného orbitálu druhé molekuly*

**energie  $\sim e^{-\alpha r}$**



*Jako příklad jsme zvolili interakci dvou molekul vody, kde vazba O-H jedné molekuly směřuje k volnému elektronovému páru molekuly druhé. V tomto případě, kde antivazebný orbitál je na atomu H, hovoříme o „vodíkovém můstku“.*

*Přenos náboje činí u H-můstku 0.01-0.04e, což odpovídá několika kcal/mol. Jedná se tedy o slabou kovalentní interakci. K té je nutno přičíst Keesomovu interakci mezi dipóly jednotlivých molekul (toto je zpravidla nejsilnější složka interakční energie), indukční (Debyeovu) a disperzní (Londonovu) interakci. Vodíkové můstky patří touto kumulací k nejsilnějším mezimolekulárním interakcím. Mají velký význam pro interakce biomolekul.*

## X-H...A

akceptor A má vždy volný elektronový pár  
atom X donoru je většinou silně elektronegativní (N, O, F)

- proč je vodíkový můstek zvláštní interakce?
- důsledek struktury vodíkového atomu:

Má pouze 1 elektron, ten je navíc delokalizován směrem k (většinou elektronegativnějšímu) atomu, na který je H-atom navázán. Pauliho repulze s atomem vodíku je tedy podstatně slabší než s jiným atomem.

- Má několik složek:
  - kovalentní spojenou s přenosem náboje z volného el. páru akceptoru do antivazebného orbitálu donoru X-H
  - elektrostatickou, která u silných H-můstků převažuje
  - indukční (dipól X-H polarizuje A)
  - disperzní (všudypřítomná)
  - proti těmto složkám působí překryvová (Pauliho) repulze

## CVIČENÍ

Přiřadte následujícím sloučeninám body varu (bp) nebo tání (mp) a odůvodněte svoji odpověď.

a) n-propan, n-butan, n-pentan

bp : -42 °C; -0.5 °C; 36 °C

b) Kyselina myristová, n-Tetradecanoic acid

Kyselina palmitová, n-Hexadecanoic acid

Kyselina stearová, n-Octadecanoic acid

Kyselina arachidová, n-Eicosanoic acid

mp : 54, 63, 70, 77 °C

c) diethylether, n-butanol, n-butanal (butyraldehyde)

bp : 35, 75, 118 °C

d) butyric acid (kyselina máselná,  $C_4H_8O_2$ ), ethyl acetate (octan etylnatý,  
 $C_4H_8O_2$ )

mp: -84, +8 °C

bp: 77, 163 °C