

Quale Chimica degli atomi?



La Chimica... dell'apparenza

- Colori e... metalli
- (Fe, Mg...)



La tabella

Viewing:Electronegativity

	1																	18
1	1 H 2.20																	2 He 0
2	3 Li 0.98	4 Be 1.57											5 B 2.04	6 C 2.55	7 N 3.04	8 O 3.44	9 F 3.98	10 Ne 0
3	11 Na 0.93	12 Mg 1.31											13 Al 1.50	14 Si 1.90	15 P 2.19	16 S 2.58	17 Cl 3.16	18 Ar 0
4	19 K 0.82	20 Ca 1.00	21 Sc 1.36	22 Ti 1.54	23 V 1.63	24 Cr 1.66	25 Mn 1.55	26 Fe 1.83	27 Co 1.88	28 Ni 1.91	29 Cu 1.90	30 Zn 1.65	31 Ga 1.81	32 Ge 2.01	33 As 2.18	34 Se 2.55	35 Br 2.96	36 Kr 0
5	37 Rb 0.82	38 Sr 0.95	39 Y 1.22	40 Zr 1.33	41 Nb 1.6	42 Mo 2.16	43 Tc 1.9	44 Ru 2.2	45 Rh 2.28	46 Pd 2.20	47 Ag 1.93	48 Cd 1.69	49 In 1.78	50 Sn 1.96	51 Sb 2.05	52 Te 2.1	53 I 2.66	54 Xe 0
6	55 Cs 0.79	56 Ba 0.89	57 La 1.10	72 Hf 1.3	73 Ta 1.5	74 W 2.36	75 Re 1.9	76 Os 2.2	77 Ir 2.20	78 Pt 2.28	79 Au 2.54	80 Hg 2.00	81 Tl 2.04	82 Pb 2.33	83 Bi 2.02	84 Po 2.0	85 At 2.2	86 Rn 0
7	87 Fr 0.7	88 Ra 0.9	89 Ac 1.1	104 Rf —	105 Db —	106 Sg —	107 Bh —	108 Hs —	109 Mt —	110 Uun —	111 Uuu —	112 Uub —						

Lanthanide Series

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1.12	1.13	1.14	1.13	1.17	1.2	1.20	1.2	1.22	1.23	1.24	1.25	1.1	1.27
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
1.3	1.5	1.38	1.36	1.28	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	-

Actinide Series

Abbondanza e disponibilità

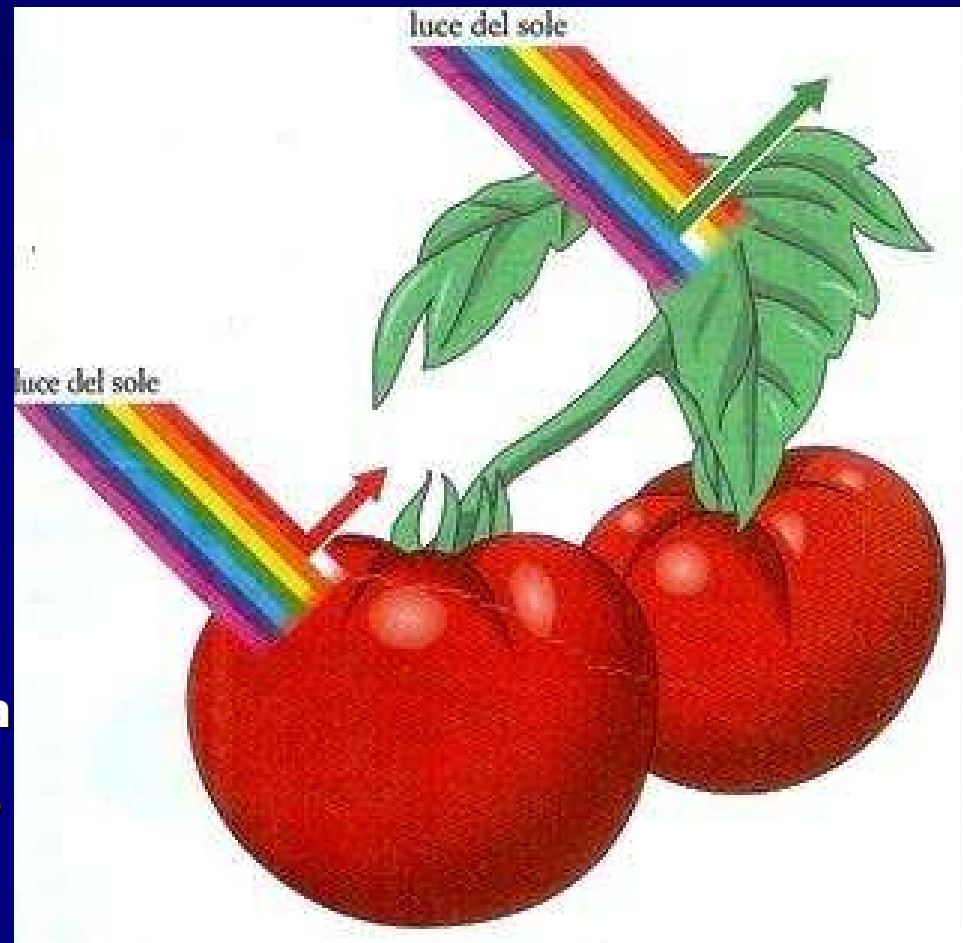
- Gli **elementi biologici** sono quelli **più abbondanti**
- Devono essere ***solubili in acqua***, infatti *c'è somiglianza tra la composizione dell'acqua di mare e di animali e piante.*
- Gli elementi dei gruppi 3 e 4 sono molto poco solubili!)
- *In genere la Natura usa criteri economici, scegliendo gli elementi più disponibili per la funzione a cui sono necessari.*
- C'è da considerare che variazioni di temperatura e dell'atmosfera hanno cambiato nei millenni la disponibilità degli elementi.
(Es. mancanza di ferro disponibile)

Uso biologico dei **cationi metallici**

- **Elettroliti**: trasporto impulso elettrico
- **Potenziale di membrana**: mantenere le cellule ad alto livello energetico
- Alta densità di carica per agire da **cross-leganti**
- Alta densità di carica per **siti catalitici**
- Disponibilità di elettroni per **reazioni redox** ($1 e^-$)

Metalli e pigmenti

- Quando i pigmenti assorbono luce, gli elettroni, all'interno delle loro molecole, vengono spinti a livelli di energia superiori; nella maggior parte dei casi, gli elettroni ridiscendono quasi immediatamente ai loro livelli energetici di partenza e l'energia liberata può (1) essere assorbita da una molecola vicina, i cui elettroni vengono spinti a livelli di energia più alti; (2) essere dissipata come calore; o (3) essere riemessa come energia luminosa di lunghezza d'onda maggiore, un fenomeno detto fluorescenza.
- **La clorofilla in una cellula riesce a convertire l'energia luminosa in energia chimica, soltanto quando è associata a certe proteine e si trova in una membrana specializzata.** Fuori dalla cellula, in laboratorio, l'unica cosa che la clorofilla fa, quando viene opportunamente irradiata, è diventare fluorescente.



Gli ioni metallici formano ioni complessi

- Lo ione metallico con alta densità di carica positiva attrae elettroni.
- Lo ione agisce come un acido di Lewis (attrae elettroni), ed i ligandi come basi di Lewis (cedono doppietti elettronici liberi)
- Si forma un *legame di coordinazione* tra metallo e ligandi
- I ligandi possono essere anionici o neutri.

Tipi di complessi

- Molti complessi hanno **4 o 6 ligandi** nella sfera di coordinazione:
- I **tetracoordinati** : sono tetraedrici o planari quadrati
- Gli **esacoordinati** sono ottaedrici.

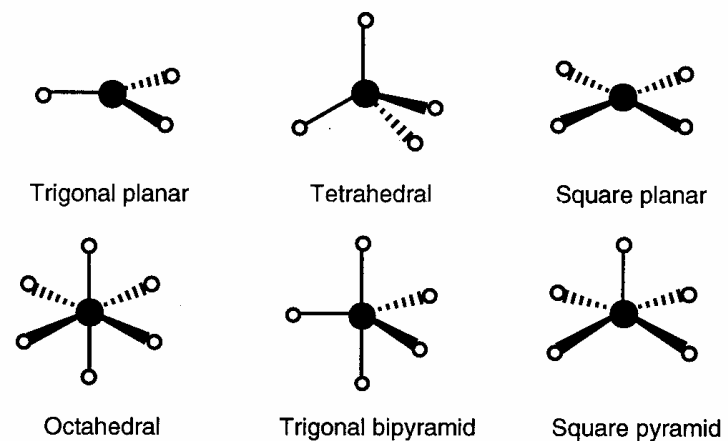
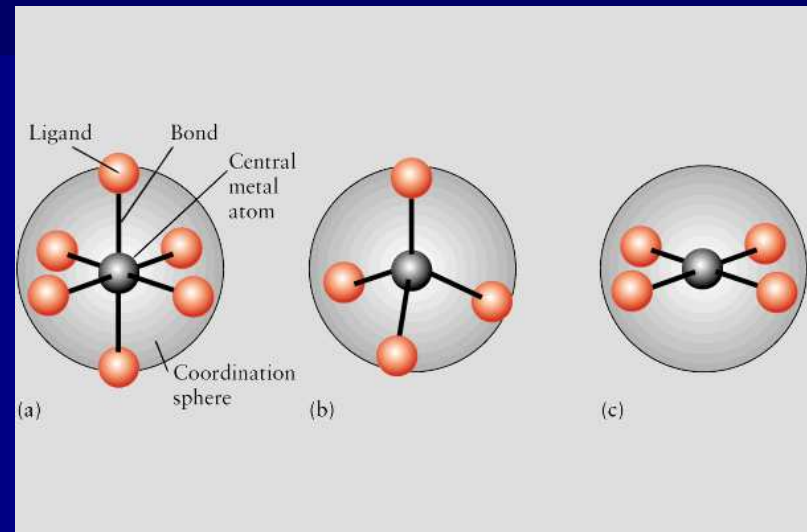


Fig. 2.1 Coordination shapes shown by simple metal complexes. The square planar geometry is rarely exhibited by metal sites in biomolecules.

I livelli di organizzazione (Fe_{26})



- si acquista la forma



La configurazione elettronica esterna del ferro elementare (numero atomico 26) è $3d^6 4s^2$. Entrambi **gli ossidi di ferro(III) e ferro(II)**, (l'ematite Fe_2O_3 e la wustite FeO), **hanno il ferro in coordinazione ottaedrica** e, cioè, ogni atomo di Fe è circondato da 6 atomi di ossigeno. Le configurazioni elettroniche esterne del ferro trivalente e del ferro bivalente sono rispettivamente $3d^5$ e $3d^6$.

Nel **campo ottaedrico** creato dai sei ossigeni coordinati, i 5 orbitali *d* (*degeneri*, in un campo a simmetria sferica) si suddividono in due gruppi, rispettivamente di 3 (*t_{2g}*) e 2 (*eg*) orbitali. I 3 orbitali *t_{2g}* sono degeneri così come lo sono gli *eg*; inoltre *gli orbitali eg hanno energia più alta dei t_{2g}*, e la differenza di energia tra i due gruppi viene talvolta indicata con la sigla *10Dq*.

I livelli di organizzazione (Fe_{26})

Nel caso del ferro trivalente ($3d^5$) abbiamo due possibilità: riempiti con un elettrone ciascuno i tre orbitali t_{2g} , i rimanenti due possono (i) andare a occupare i due orbitali e_g a più alta energia, oppure (ii) appaiarsi con elettroni già presenti nei t_{2g} .

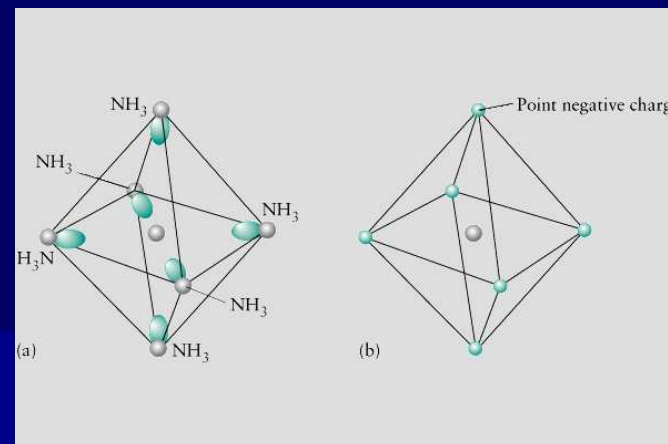
Nel primo caso abbiamo tutti e 5 gli elettroni spaiati, uno per ogni orbitale (configurazione *high-spin* = alto spin).

Nel secondo caso abbiamo 5 elettroni negli orbitali t_{2g} (che potrebbero ospitarne fino a 6), di cui 4 distribuiti in due coppie spin-up/spin-down e uno spaiato (configurazione *low-spin* = basso spin).

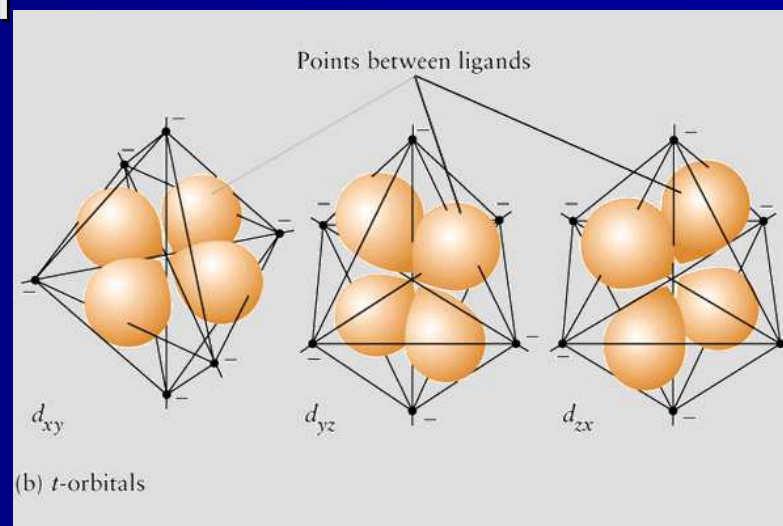
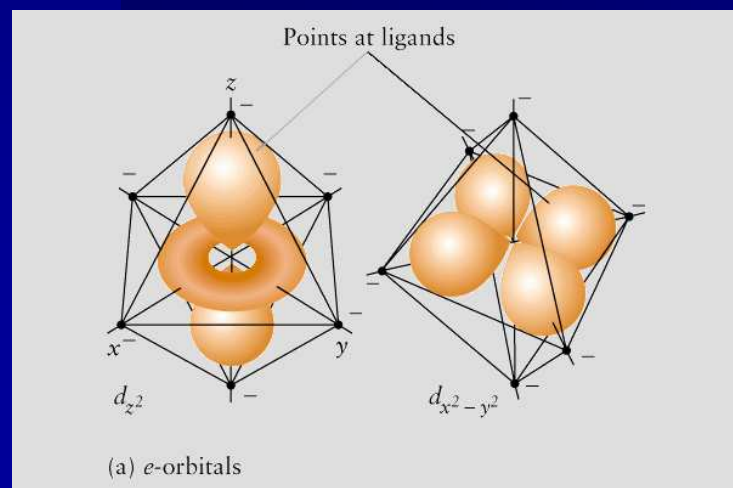
La scelta tra le due configurazioni dipende dal valore della grandezza $10Dq$ comparata all'energia (U) richiesta per l'appaiamento degli elettroni entro un singolo orbitale t_{2g} : se $10Dq$ è più grande di U è più conveniente dal punto di vista energetico appaiare gli elettroni negli orbitali t_{2g} e produrre il basso spin; viceversa, se $10Dq$ è più piccola di U è più conveniente mantenere gli elettroni spaiati e produrre l'alto spin.

Elettroni *t* ed *e*

- In un **complesso ottaedrico** 3 dei 5 orbitali *d* (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) detti **orbitali *t*** sono sui 3 piani cartesiani
- I 2 **orbitali *e*** (d_{z^2} e $d_{x^2-y^2}$) puntano direttamente verso i leganti e sono energeticamente sfavoriti



I doppietti elettronici dei leganti possono essere considerati come cariche negative



I livelli di organizzazione(Mg) Gli elementi del blocco S

s-block:

H	
Na	Mg
K	Ca

sono...

- ✓ Gli elementi **più abbondanti** in biologia, presenti in quasi tutte le cellule a concentrazioni elevate (~mM)
- ✓ **Cruciali** per la crescita delle piante
- ✓ **difficili** da riconoscere
- ✓ **importanti** per lo scheletro (**Ca**)
- ✓ **iniziano** molti processi biochimici (**Ca, Mg**)
- ✓ **Attivatori** dell'attività enzimatica (**K, Mg**)
- ✓ **Stabilizzatori** di strutture molecolari (**Mg, Ca**)

I livelli di organizzazione (Mg)

- Si lega a **nucleotidi** (ATP, ADP) e **polinucleotidi** (RNA, DNA). Stabilizza molti RNA.
- 90% del Mg intracellulare **e' associato ai ribosomi**
- **Stabilizza le strutture** neutralizzando le cariche dei polianioni
- **Ha ruoli strutturali e catalitici** in alcuni enzimi

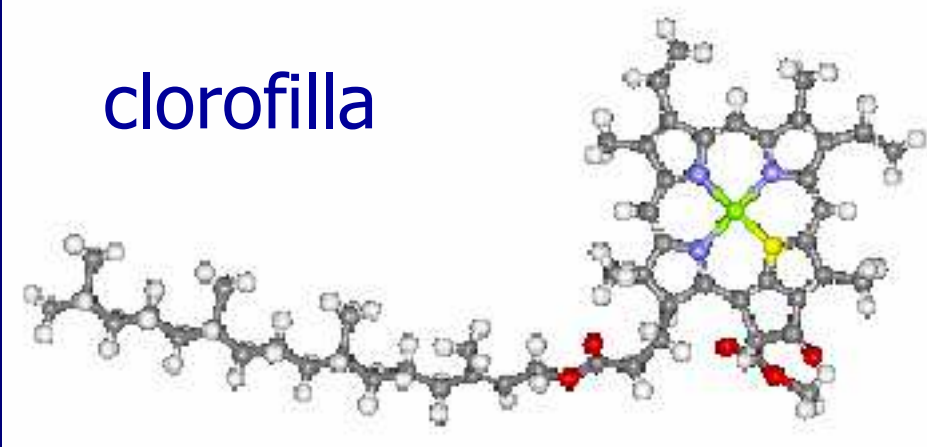
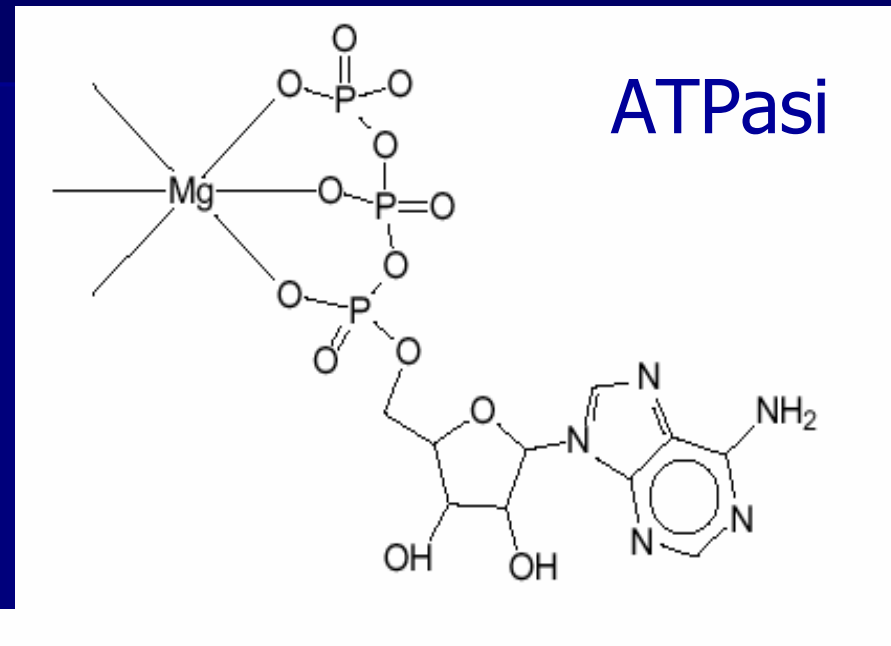
I livelli di organizzazione(Mg^{++})

■ negli animali

- Nell'uomo: ≈ 20 g
 - 10 g nelle ossa
 - 10 g nelle cellule

■ nelle piante

- È costituente essenziale della clorofilla



I livelli di organizzazione Ca versatilità'

A livello intracellulare

- agisce come **messaggero secondario** intracellulare cambiando velocemente la sua concentrazione in risposta a stimoli esterni.
- Alcune sostanze (Troponin C, e calmodulina) cambiano conformazione legando Ca.
- **Ca deve associarsi specificamente e rapidamente**

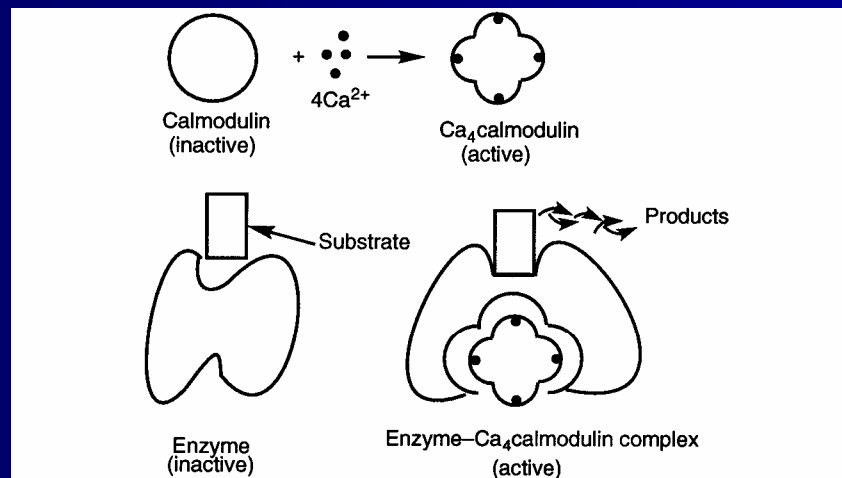


Fig. 5.4 Triggering of enzyme activity by Ca^{2+} ions binding to calmodulin. The calmodulins are small proteins with glu and asp residues which bind Ca^{2+} ions. The protein conformation is changed on metal ion binding so that it can now reorganize, bind and activate an enzyme. The details are still not understood and this is hampered by the lack of a structure of calmodulin without bound Ca^{2+} ion.

I livelli di organizzazione Ca versatilità

Negli enzimi extracellulari

- La concentrazione è mM e l'affinità può essere anche più bassa.
- **Ca può stabilizzare gli enzimi**, può avere ruolo catalitico.

Biomateriali di Ca.

Table 5.4 Inorganic solids of group 2 in biological systems

Chemical	Mineral	Occurrence
MgCO_3	Magnesite	Coral skeletons
CaCO_3	Aragonite	Shells (and pearls) of molluscs
	Calcite	Bird egg shells; gravity device in inner ear
$\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Amorphous	Ca storage in plants
$\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Whewellite ($n = 1$)	Ca storage in plants; stones in kidney or
	Weddelite ($n = 2$)	urinary tract
$\text{Ca}_{10}(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_6$	Hydroxyapatite	Bones and teeth in vertebrates
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gypsum	Gravity device in jellyfish
SrSO_4	Celestite	Exoskeletons of certain plankton
BaSO_4	Baryte	Gravity device in algae

