

Elementos do bloco "d"

Atkins, Princípios de química, Cap 16, p.691-704;

ou Shriver & Atkins, p. 481-512)

Íons metálicos mais relevantes em sistemas biológicos:

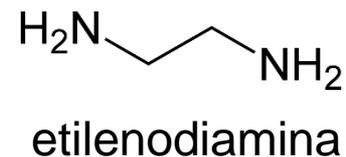
Mn, Fe, Cu, Zn e Co

Na, K e Ca serão estudados com relação aos sistemas de transporte, porém não apresentam elétrons "d"

Os metais que possuem elétrons em orbitais "d" apresentam um comportamento diferenciado com relação às "ligações químicas"

Exercício (usando a série espectroquímica)

Dos dois complexos:



um é amarelo e o outro é azul.

Identifique o complexo pela cor e justifique sua escolha.

$\Delta_{\text{octaédrico}}$ valor depende da “força” do ligante

“Série espectroquímica”

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_2^- < N_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < CH_3CN < py < NH_3 < en < bipy < phen < NO^- < PPh_3 < CN^- < CO$

Força do campo ligante 

Absorção e cores complementares

absorvida

Transmitida (*aquela que a gente vê em uma solução*)

Colour of light <i>absorbed</i>	Approximate wavelength ranges / nm	Corresponding wavenumbers (approximate values) / cm^{-1}	Colour of light <i>transmitted</i> , i.e. complementary colour of the absorbed light
Red	700–620	14 300–16 100	Green
Orange	620–580	16 100–17 200	Blue ←
Yellow	580–560	17 200–17 900	Violet
Green	560–490	17 900–20 400	Red
Blue	490–430	20 400–23 250	Orange
Violet	430–380	23 250–26 300	Yellow ←

† When an electronic spectrum exhibits more than one absorption in the visible region, the simplicity of the colour wheel does not hold.

Table 20.2a The visible part of the electromagnetic spectrum.

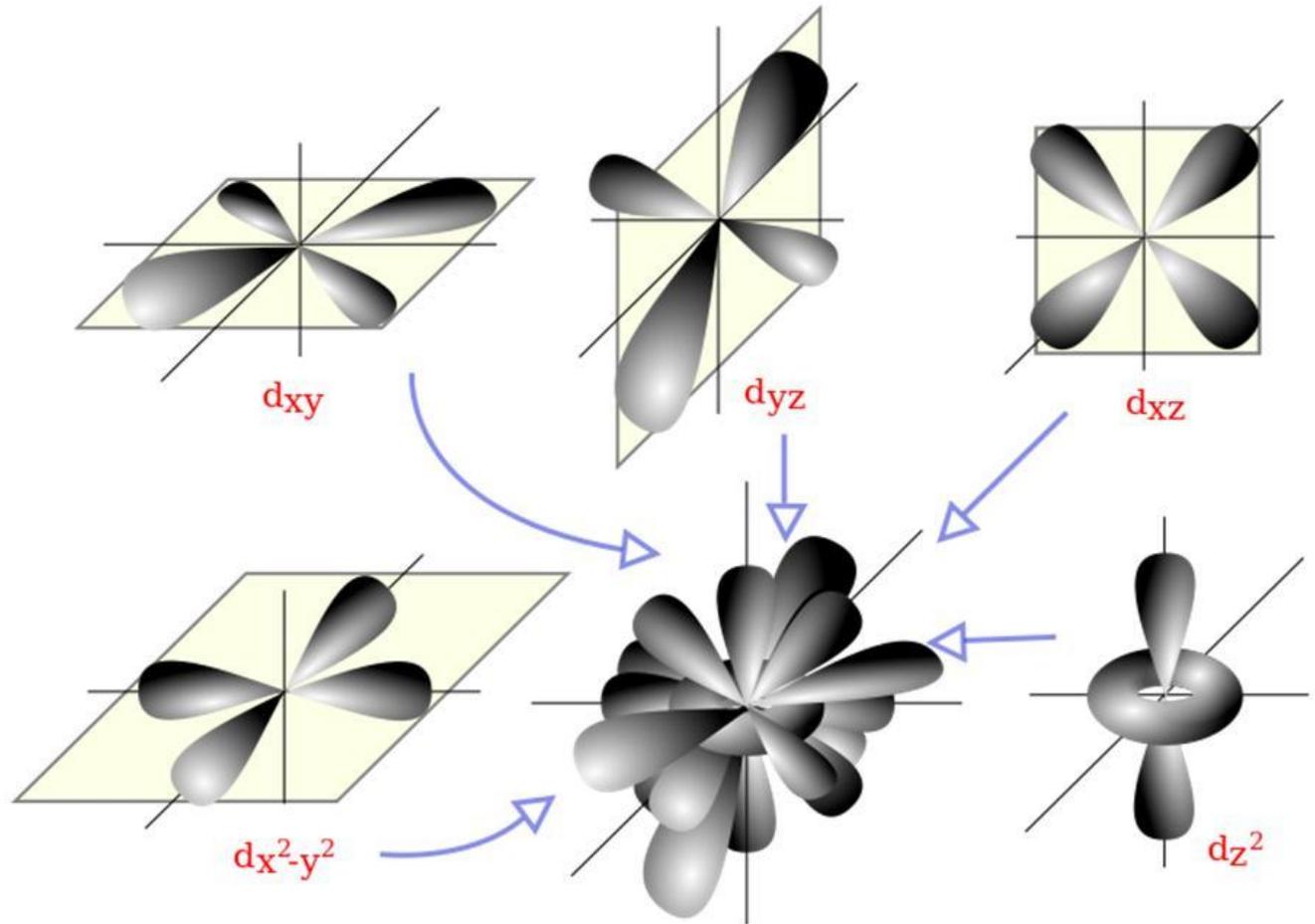
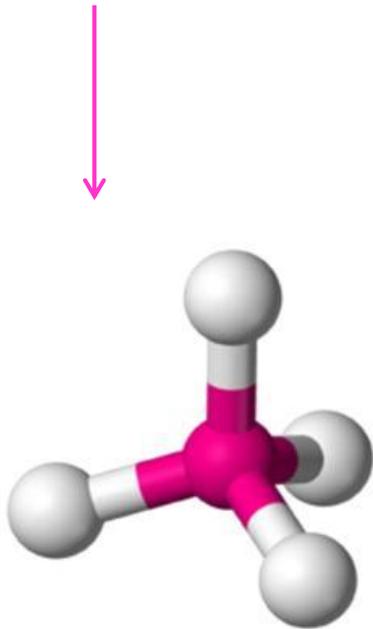
TABELA PERIÓDICA É PARA USAR.....

Group →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
↓Period																			
1	1 H																		2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
6	55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
7	87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo	
		*	57 La	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		
		**	89 Ac	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		

Teoria do campo cristalino

Complexos tetraédricos

Quatro ligantes se aproximam do cátion alinhados com as pontas de um **tetraedro**

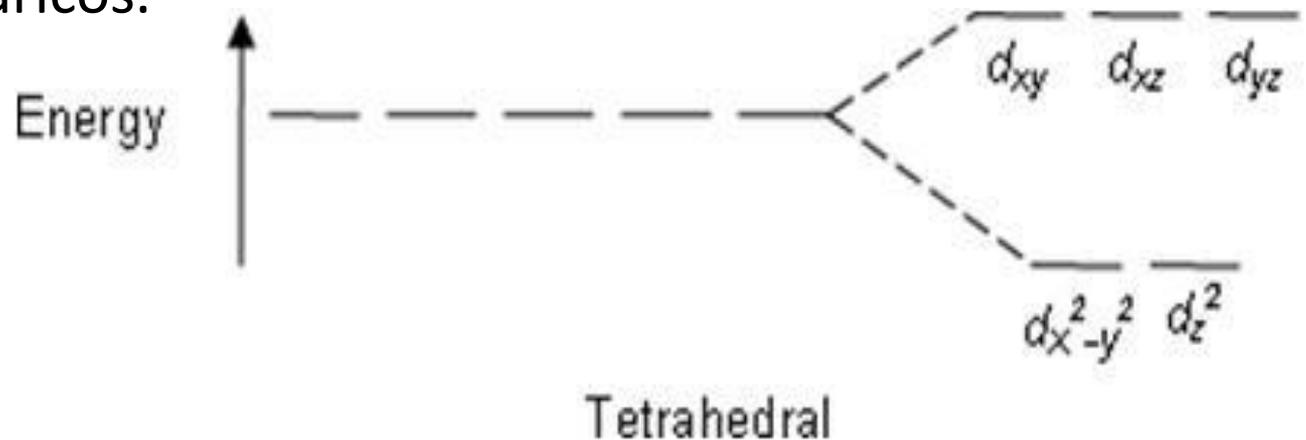


Orbitais d

Complexos tetraédricos

Pense: Como a teoria do campo cristalino explicaria cátions metálicos que apresentam estrutura tetraédrica???

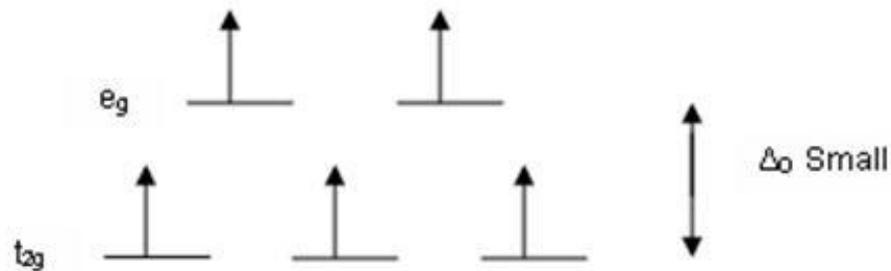
Há complexos que contém cátions do grupo "d" que possuem somente **4 ligantes distribuídos nas pontas de um tetraedro** e não 6 ligantes como nos complexos octaédricos estudados anteriormente. Nestes casos, não há uma orientação direta dos orbitais dos ligantes com os orbitais d do cátion metálico, mas a maior aproximação com os orbitais xz , xy e yz (não alinhados com as pontas de um octaedro) fazem com que, nestes complexos, os orbitais de maior energia sejam xz , xy e yz e não z^2 , x^2-y^2 como nos complexos octaédricos.



Nos complexos tetraédricos, a diferença de energia entre os dois níveis ocupados pelos orbitais "d" é menor do que a diferença observada nos complexos octaédricos

$$\Delta_{\text{tetraédrico}} \approx \frac{4}{9} \Delta_{\text{octaédrico}}$$

Por isso, a energia de emparelhamento de elétrons, usualmente é maior do que a separação de energia entre os orbitais. Desta forma, as estruturas tetraédricas somente são relevantes em cátions metálicos que possuem mais do que 5 elétrons "d".



+ Exercícios relevantes em química bioinorgânica

Capítulo 19 do livro Shriver e Atkins (Química Inorgânica):
complexos dos metais do bloco "d" >> exercícios 19.1a;
19.1b; 19.1c; 19.1f 19.4; 19.19; 19.23 (como projeto)

Capítulo 16 do livro Atkins (Princípios de Química):
Estrutura eletrônica dos complexos
>> exercícios 16.45-16.51; 16.53-16.56; 16.61

Todas as questões levantadas em sala de aula nos tópicos
"pense"