

## + 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)

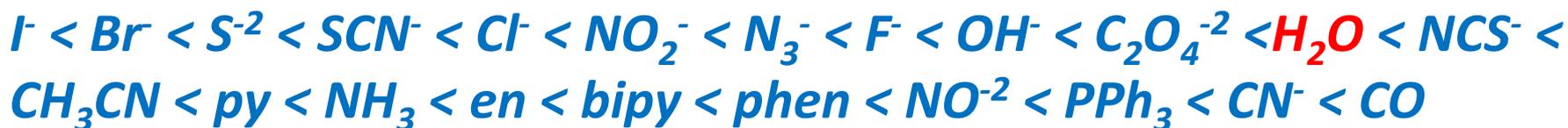
Capítulo 16 do livro Atkins (Princípios de Química):  
Estrutura eletrônica dos complexos  
>> exercícios 16.45-16.51; 16.53-16.56; 16.61

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

## Exercício 16. 47 – Atkins Princípios de Química

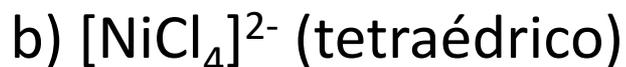
Configuração de elétrons “d” com previsão de elétrons desemparelhados

(use a série espectroquímica)



Força do campo ligante  $\rightarrow$

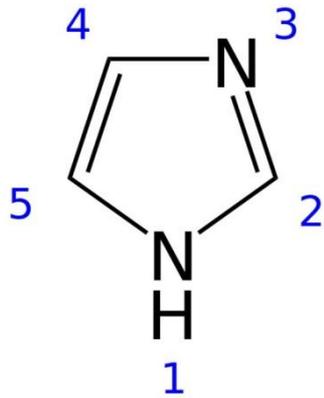
### Complexos



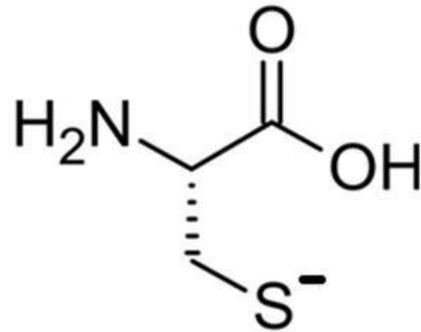
*Quando a força do campo ligante é grande o suficiente para que ocorra emparelhamento preferencial de elétrons?*

*Requer confirmação experimental (paramagnetismo), mas, na série espectroquímica, a posição da água costuma ser o limite para campo fraco*

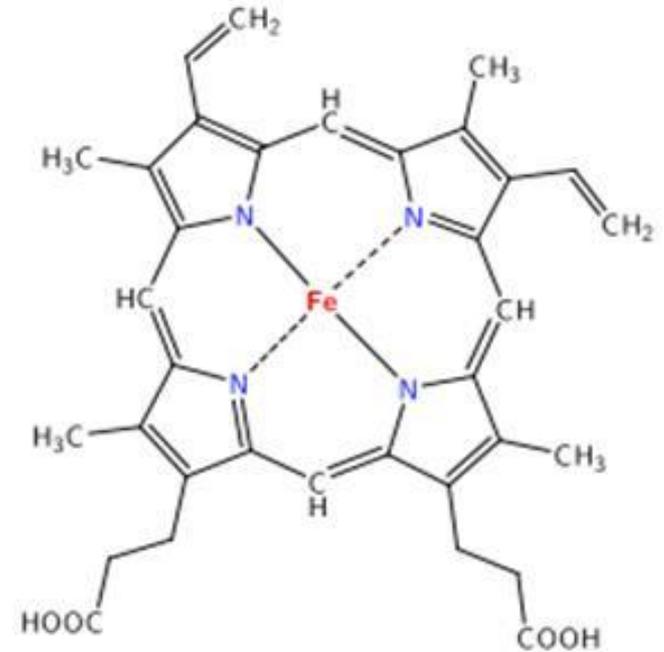
# Sítios biológicos de coordenação de íons metálicos (alguns exemplos)



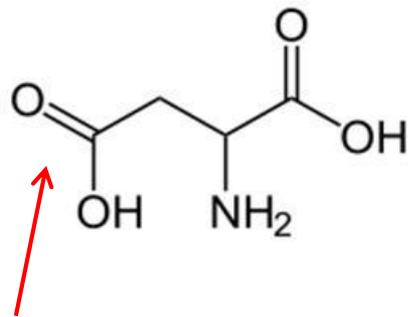
**Imidazol (no AA Histidina)**  
*comumente formando complexos com Cobre*



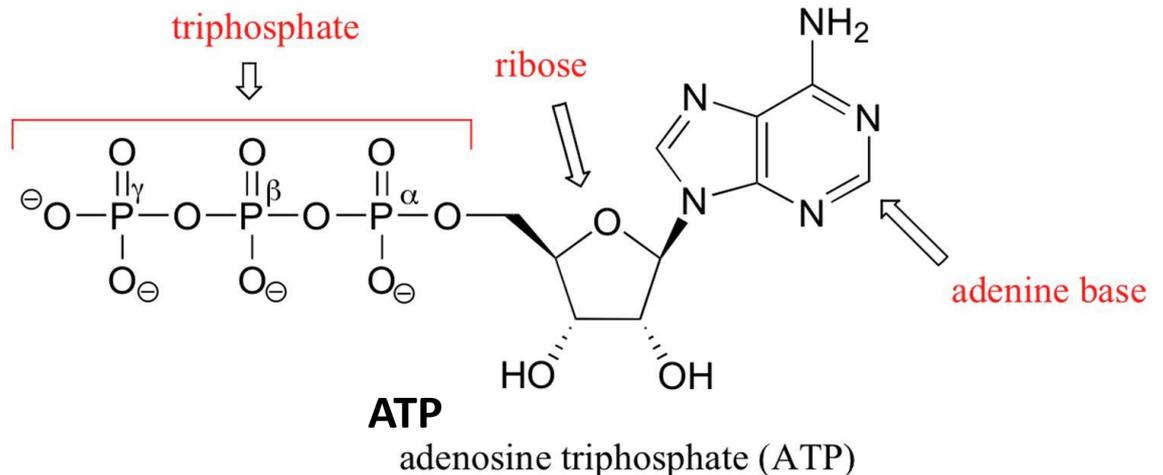
**Cisteína**



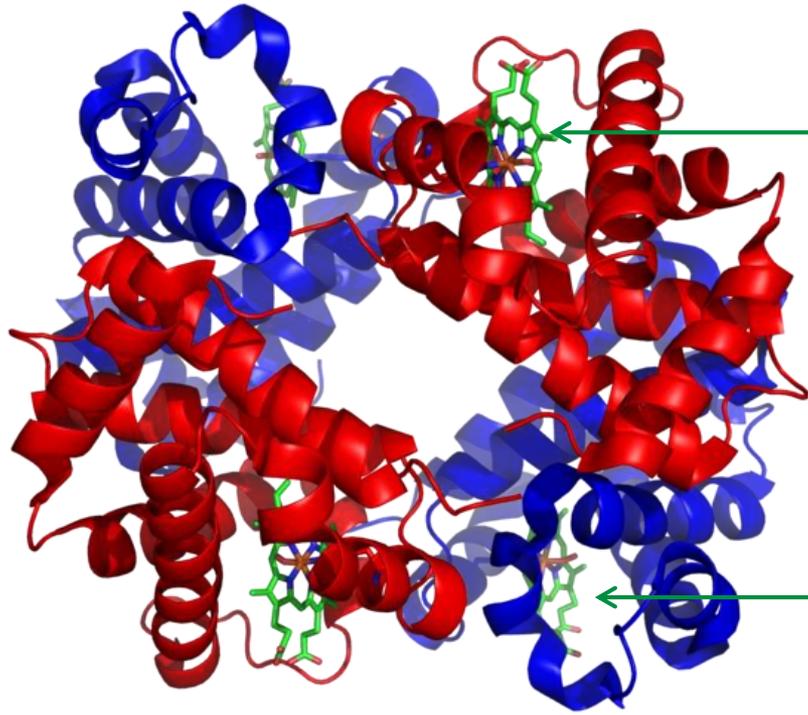
**Porfirina**



**Amino ácidos**  
(função carboxila livre)



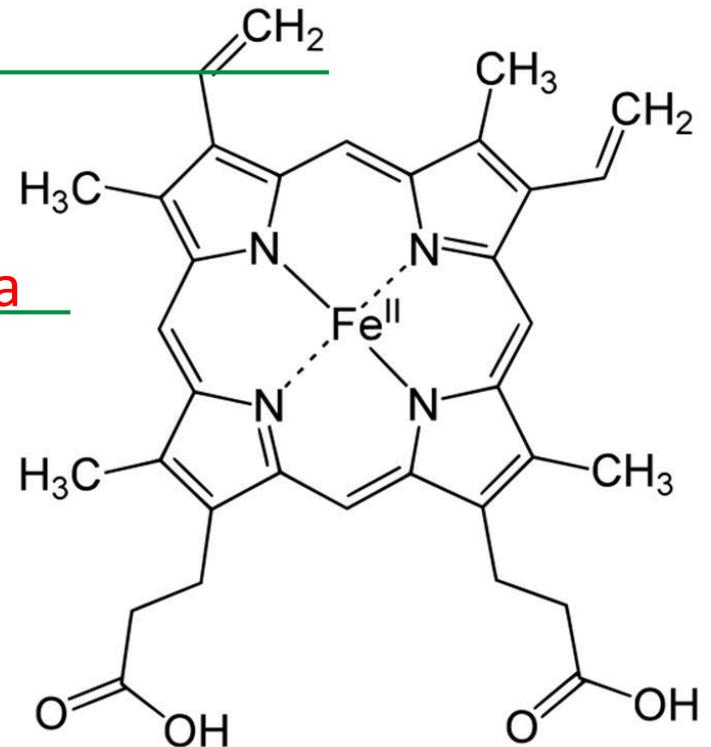
**ATP**  
adenosine triphosphate (ATP)



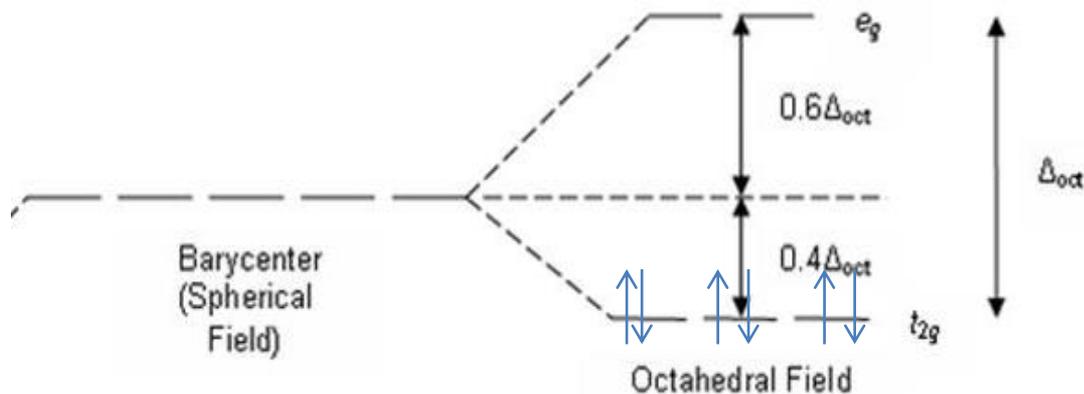
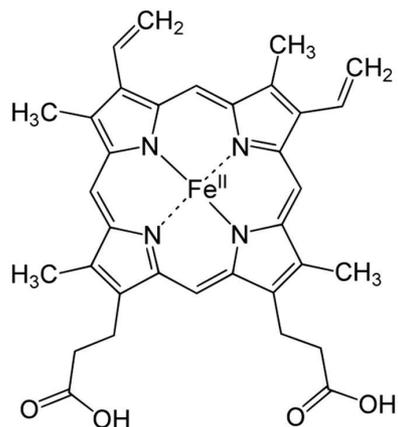
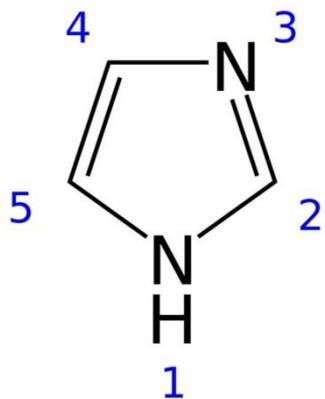
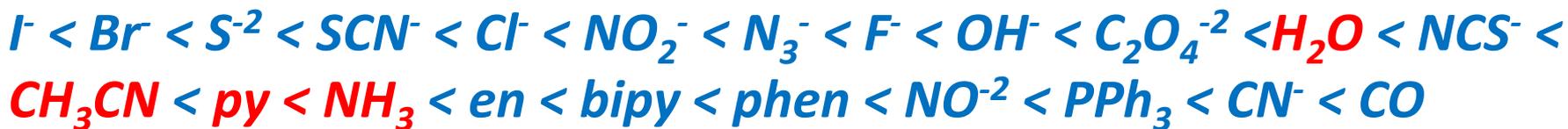
*Pense: porque o íon  $Fe^{2+}$  forma estruturas octaédricas em grande parte dos complexos??*

Por exemplo, na hemoglobina, a estrutura octaédrica do cátion Fe é determinante para o transporte de  $O_2$  em muitos organismos

Além dos 4 N porfirínicos, a molécula contém o ferro ligado à histidina proteica e a  $H_2O$  ou  $O_2$



# Relembre a série espectroquímica



**O metal Fe (Ferro) >>  $Fe^{2+} = d^6 4s^0$**

Fe >> 26 elétrons  
 $1s^2$   
 $2s^2 2p^6$   
 $3s^2 3p^6 3d^6$   
 $4s^2 4p^0$

Os ligantes usuais em sistemas biológicos induzem  $\Delta_{oct}$  relativamente grandes, pois são organo-nitrogenados ou água.

Com isso a estrutura octaédrica permite a estabilização de 6x o  $\Delta_{oct}$ , visto que são 6 elétrons d no  $Fe^{2+}$

Calculando a **energia de estabilização do  $\text{Fe}^{2+}$**  pela existência do **campo cristalino**:

6 elétrons "d" em estrutura octaédrica > ocupam orbitais de menor energia e 0 elétron "d" ocupa os orbitais de maior energia:

$6 \times 0,4 \Delta_{\text{octaédrico}}$  (estabilizante) = 2,4

$0 \times 0,6 \Delta_{\text{octaédrico}}$  (destabilizante) = 0,0

**Estabilização** = 2,4  $\Delta_{\text{octaédrico}}$  - 3x energia para emparelhamento de elétrons

>> e se fosse tetraédrico.....

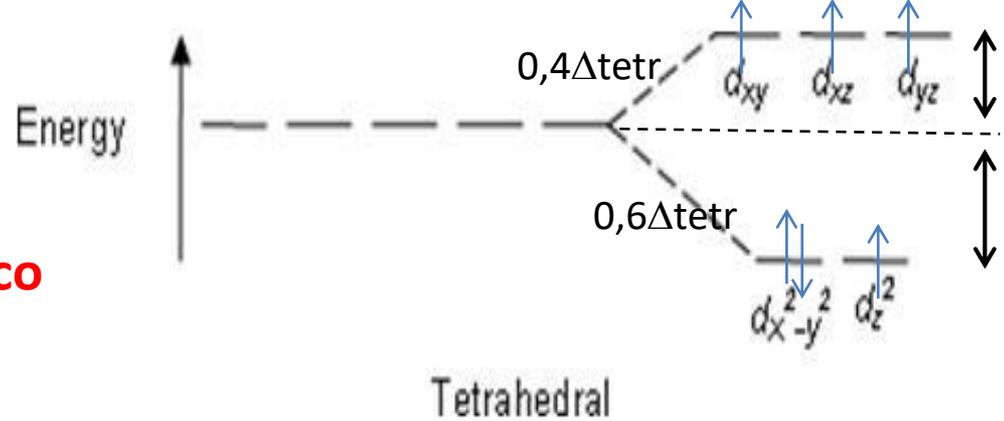
6 elétrons "d" em uma estrutura tetraédrica daria:

$3 \times 0,6 \Delta_{\text{tetraédrico}}$  (estabilizante) = 1,8

$3 \times 0,4 \Delta_{\text{tetraédrico}}$  (destabilizante) = 1,2

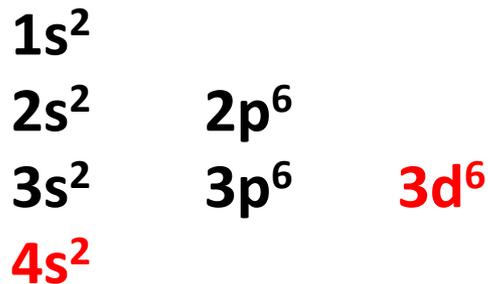
**Estabilização** = 0,6  $\Delta_{\text{tetraédrico}}$  - 1x energia para emparelhamento de elétrons

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

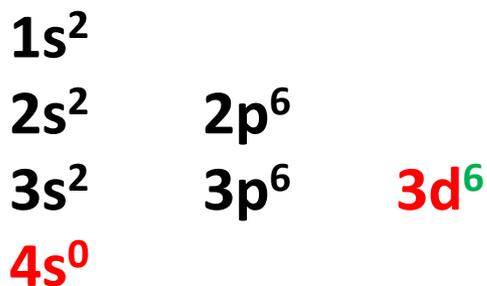


# Distribuição de elétrons no **Fe**; **Fe<sup>2+</sup>** e **Fe<sup>3+</sup>** e as soluções aquosas de íons Ferro

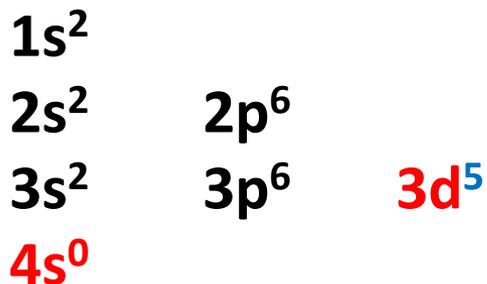
Fe (26 elétrons):



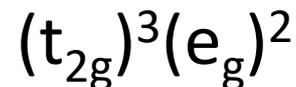
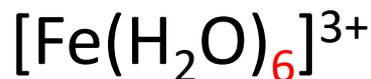
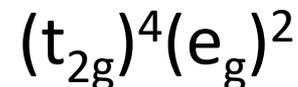
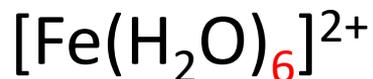
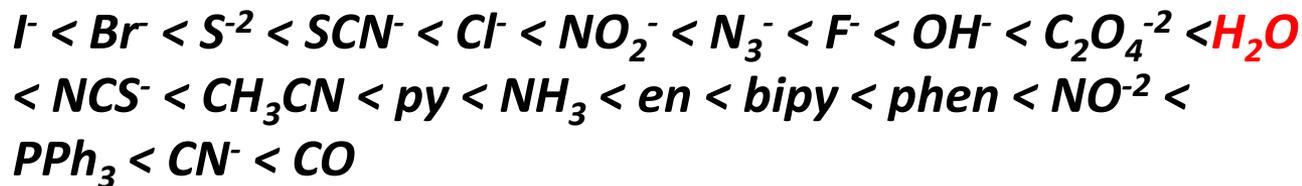
Fe<sup>2+</sup> (24 elétrons):



Fe<sup>3+</sup> (23 elétrons):



Em solução aquosa, os dois íons geram estruturas octaédricas (*com spin alto*)



Em solução aquosa, os dois íons geram **estruturas octaédricas**

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_2^- < N_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O$   
 $< NCS^- < CH_3CN < py < NH_3 < en < bipy < phen < NO_2^- <$   
 $PPh_3 < CN^- < CO$

$H_2O \gg$  baixa amplitude para o valor de  $\Delta_0$   
spin alto  $\gg$  energia de emparelhamento é significativa

