Elementos do bloco "d"

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

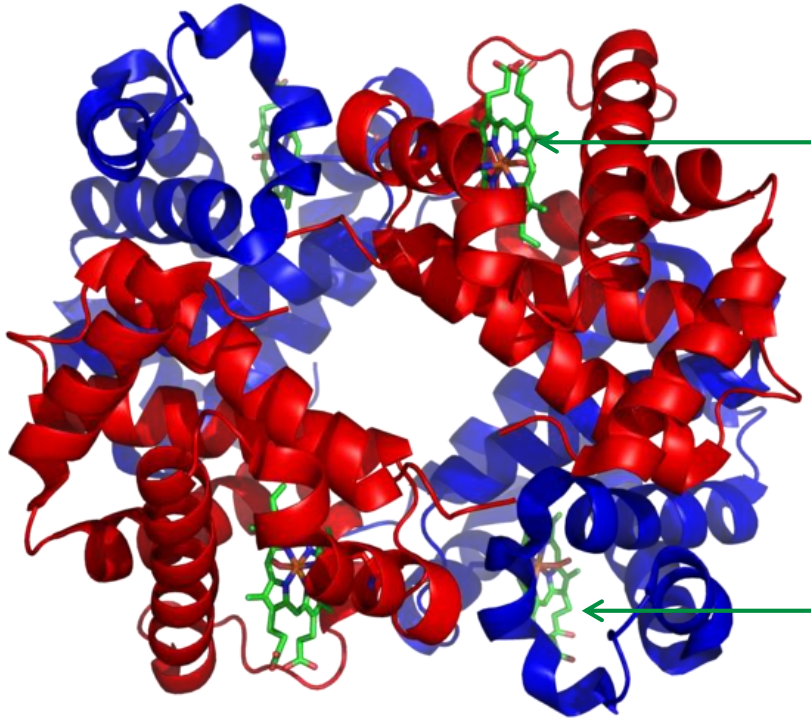
ou Shriver & Atkins, p. 481-512)

Íons metálicos mais relevantes em sistemas biológicos:

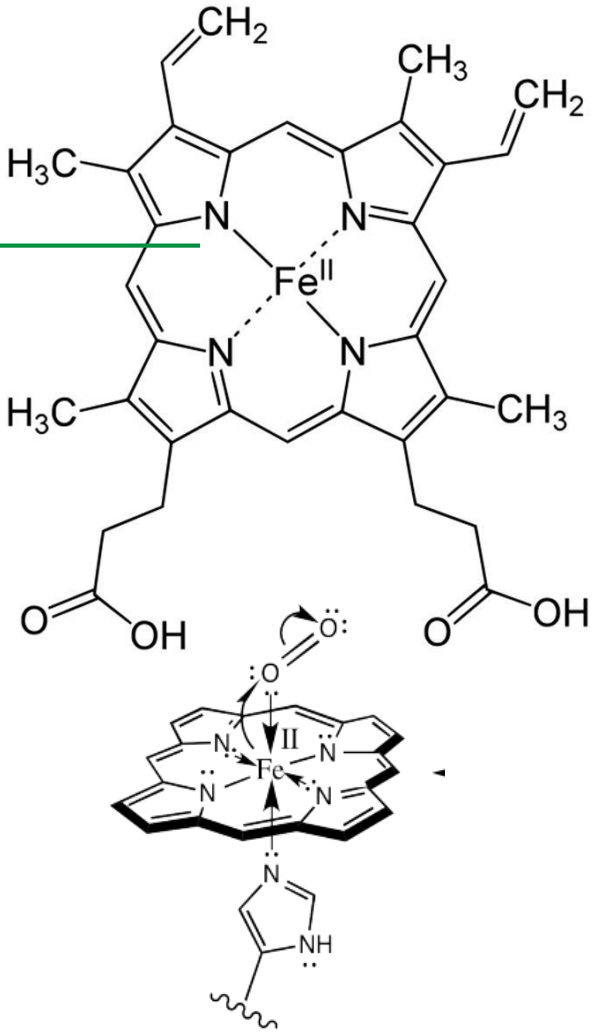
Mn, Fe, Cu, Zn e Co

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"



Porque entender a coordenação dos metais com diferentes ligantes??

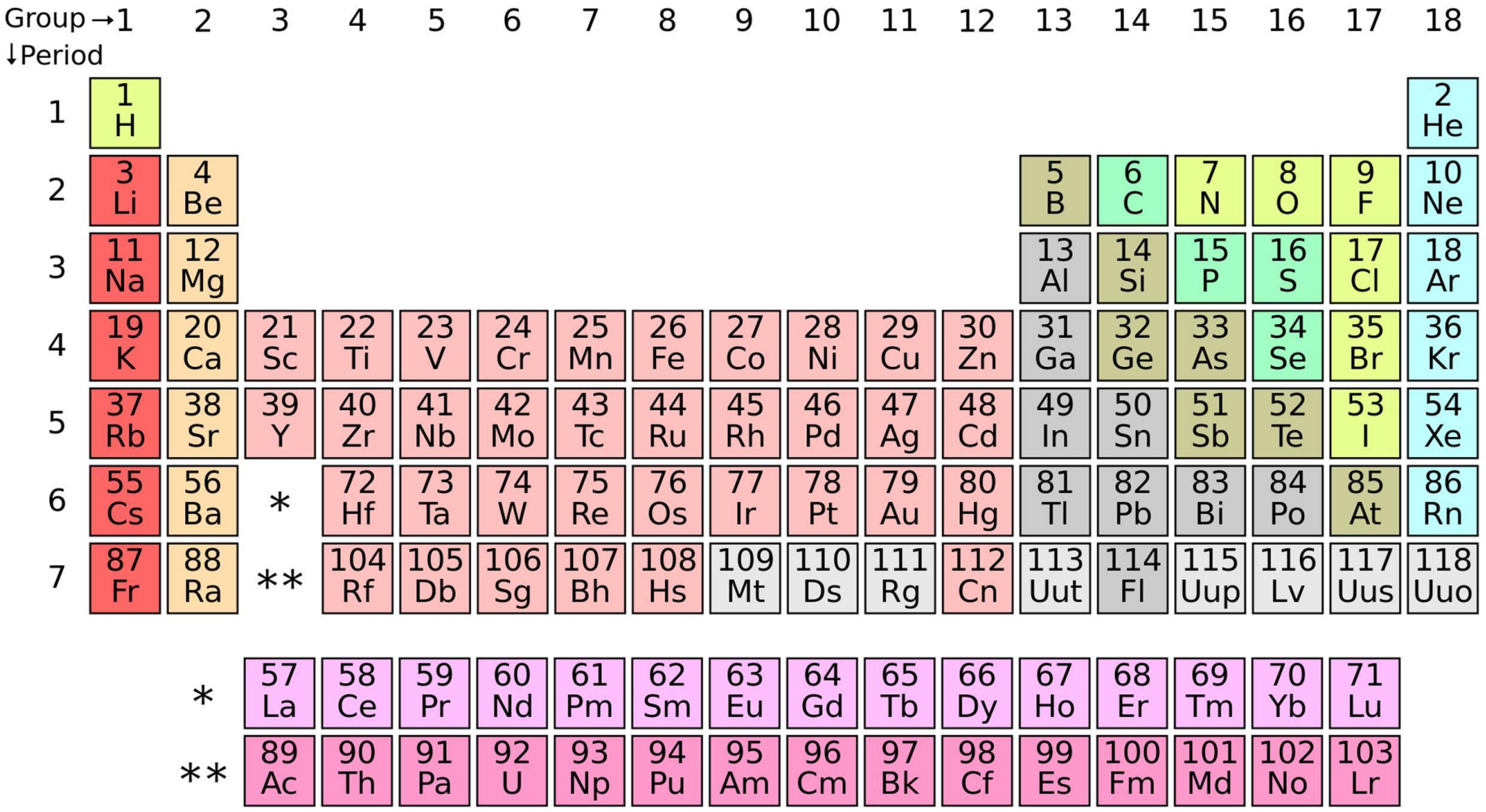


Por exemplo, na hemoglobina, a estrutura octaédrica do cátion Fe é determinante para o transporte de O_2 em muitos organismos

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

Pense: qual é o metal com maior número de elétrons que ainda não possui orbital "d" ocupado?

TABELA PERIÓDICA É PARA USAR.....



O metal Ca >>>> Qual é a valência típica do Ca?

Ca >> 20 elétrons

$1s^2$

$2s^2$ $2p^6$

$3s^2$ $3p^6$ $3d^0$

$4s^2$ $4p^0$

O metal Sc (escândio) >>>> Primeiro elemento com orbitais "d" ocupado

Sc >> 21 elétrons

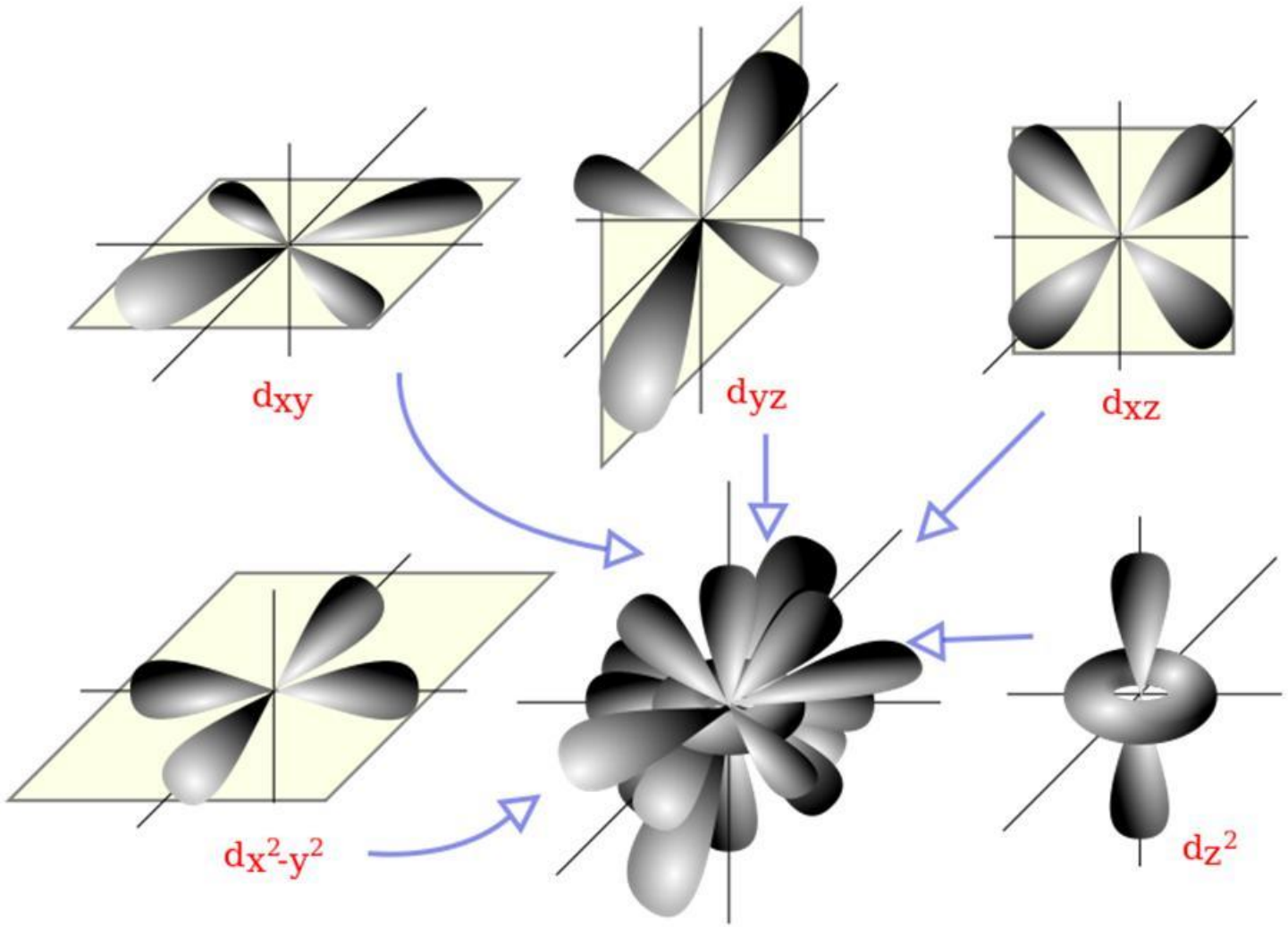
$1s^2$

$2s^2$ $2p^6$

$3s^2$ $3p^6$ $3d^1$

$4s^2$ $4p^0$

Qual é a distribuição no espaço dos orbitais "d" ?



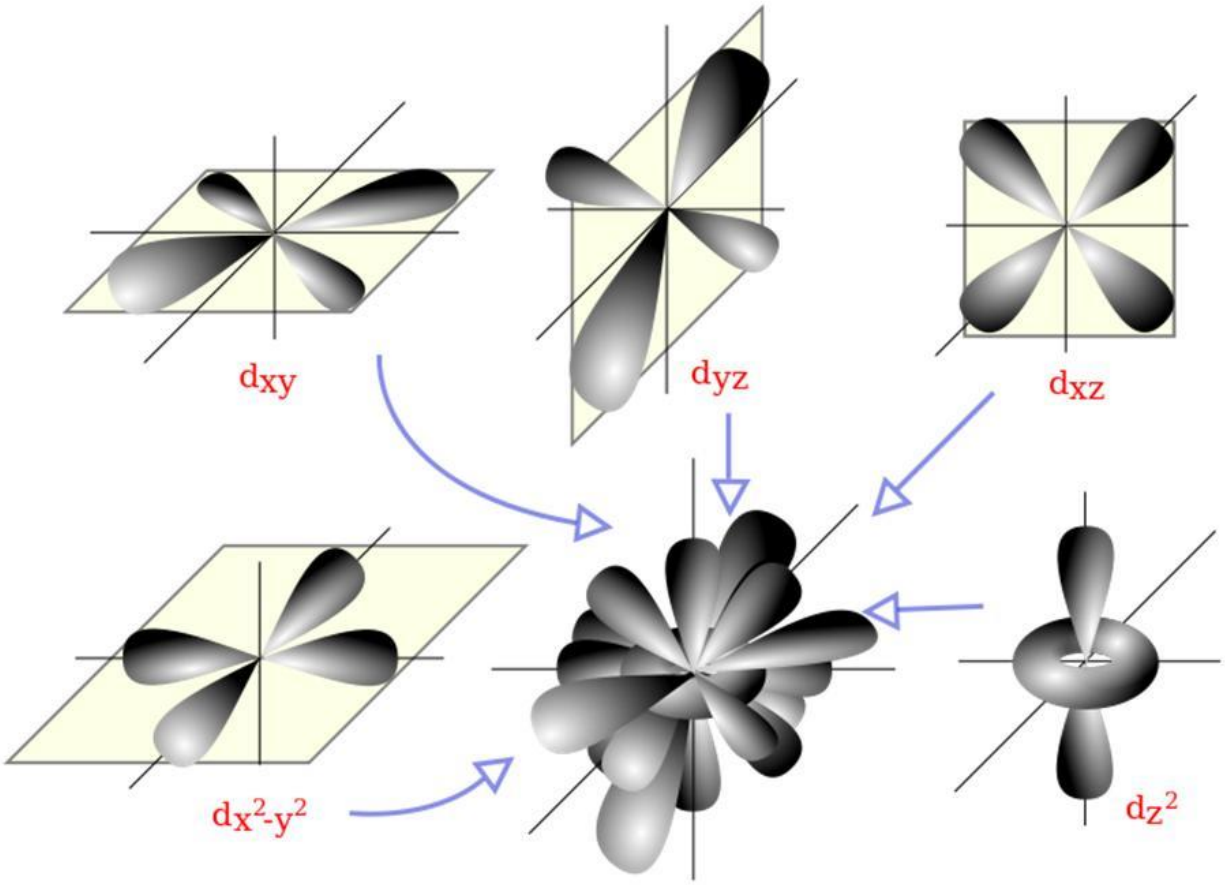
todos estão num mesmo nível de energia relativa?

Teorias do campo cristalino e do campo ligante

Fato: muitos cátions metálicos do grupo "d" formam compostos nos quais o número de ânions (ou ligantes) associados a eles é limitado a 6 ou 4. Estes ânions podem ser substituídos por outros de acordo com a capacidade ligante de cada ânion.

Por exemplo:
O cátion 2+ do metal Cobalto forma um complexo com NH_3 em solução aquosa, com uma proporção de 6 NH_3 para cada íon Co^{2+}

Este complexo apresenta **coloração amarelada** que é característica de uma absorção em cerca 490nm



todos estão num mesmo nível de energia relativa?

SE A COR É AMARELADA >>> A ABSORÇÃO É NA REGIÃO DO VISÍVEL

>> PORTANTO: A diferença de energia envolvida na transição não deve ser elevada

>> A separação entre os níveis de energia dos orbitais envolvidos (orbitais "d") não deve ser muito grande

Absorção e cores complementares

absorvida

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

Colour of light *absorbed*	Approximate wavelength ranges / nm	Corresponding wavenumbers (approximate values) / cm^{-1}	Colour of light *transmitted*, 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

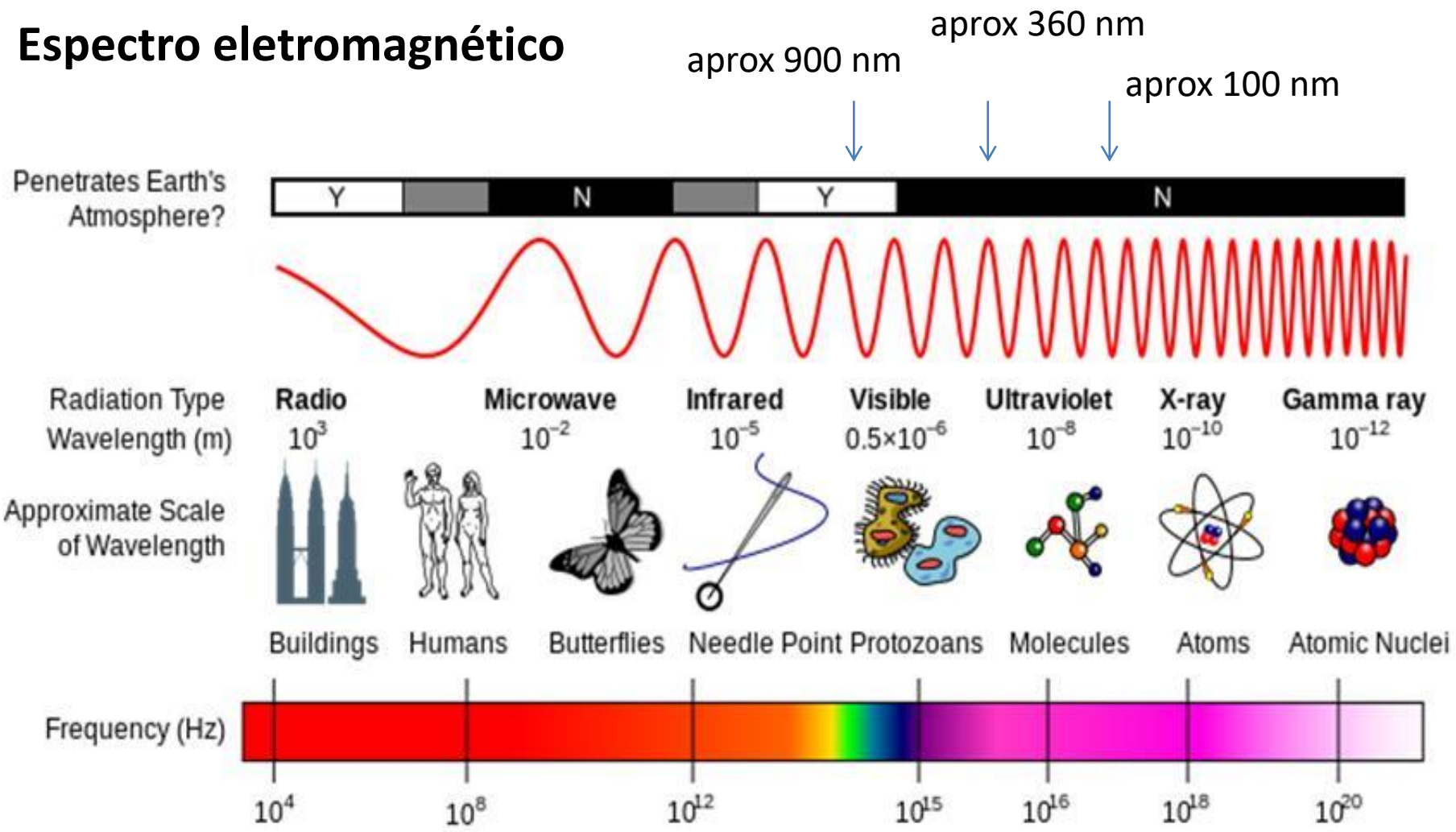
† When an electronic spectrum exhibits more than one absorption in the visible region, the simplicity of the colour wheel does not hold.

Table 20.2a The visible part of the electromagnetic spectrum.

Relembre **–**

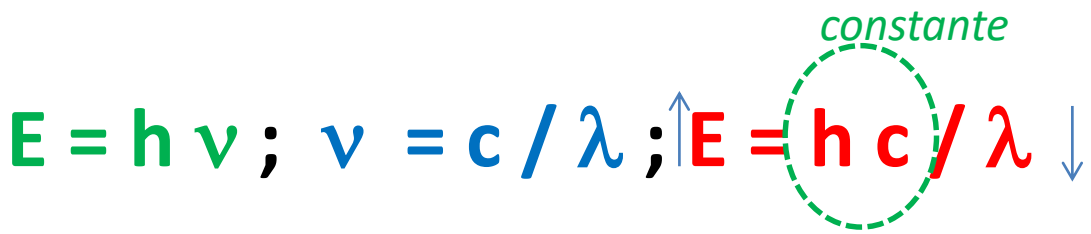
Espectro eletromagnético

região do UV-Visível



Ondas eletromagnéticas podem ser descritas por uma das 3 propriedades físicas: frequência (ν); comprimento de onda (λ), ou energia (E)

O comprimento de onda é inversamente proporcional à frequência.
A energia da onda é diretamente proporcional à sua frequência ou inversamente proporcional ao comprimento de onda, como segue:



Onde:
- c = 299.792.458 m/s é a velocidade da luz no vácuo
- h = $6.62606896(33)\times10^{-34}$ J s = $4.13566733(10)\times10^{-15}$ eV é a constante de Planck

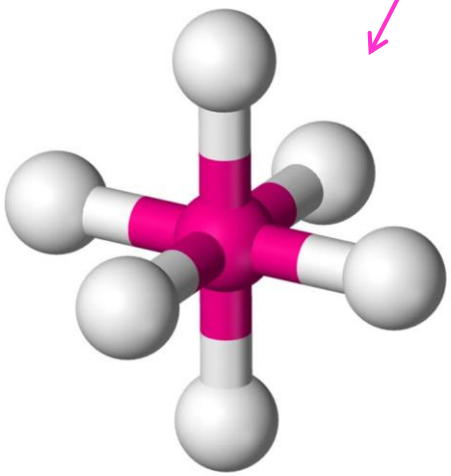
Porque um cátion metálico que possui elétrons em orbitais d, assume uma estrutura com "substituintes“ em um número definido?

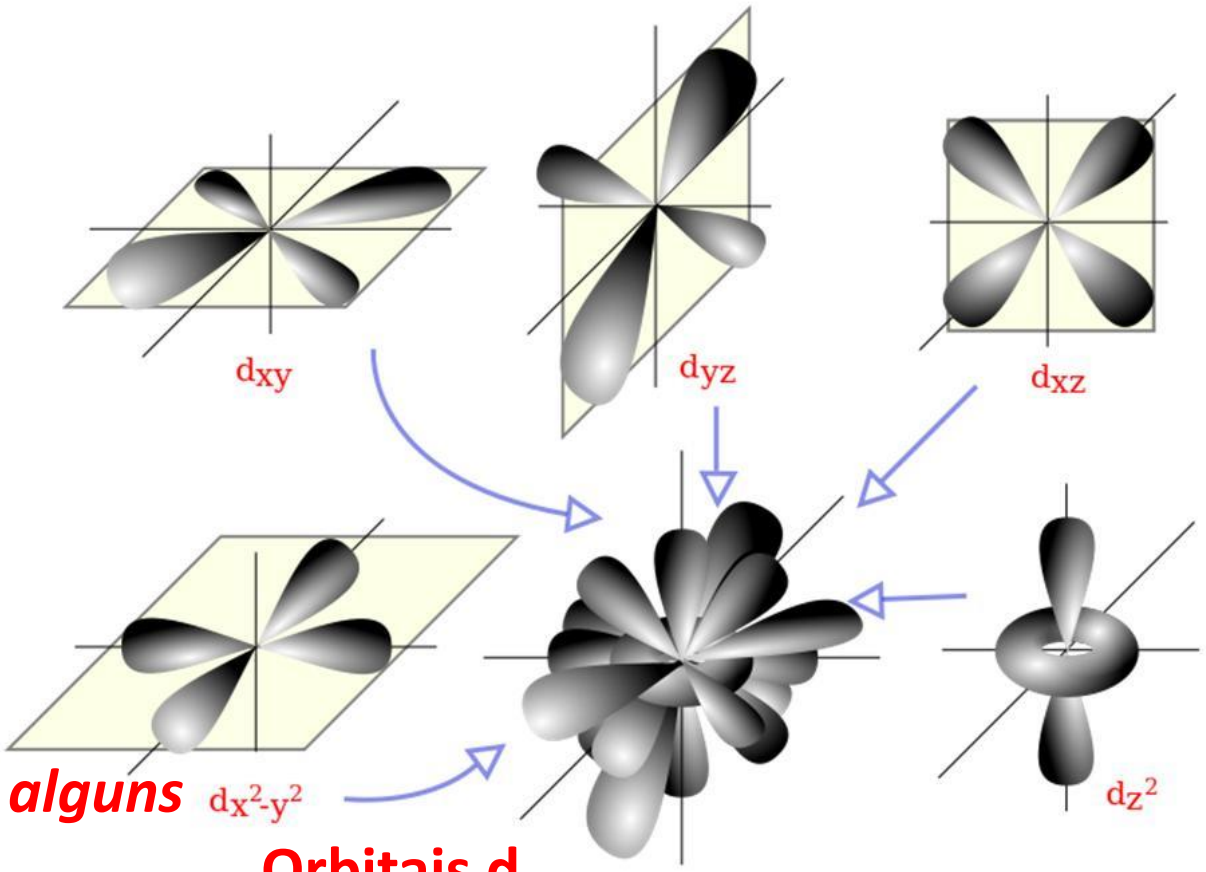
1) **Por atração eletrostática**, o cátion irá atrair doadores de elétrons **(bases de Lewis)**

2) A aproximação da base de Lewis e do cátion pode gerar situações onde exista maior ou menor repulsão elétron-elétron >> Isso gera mais de uma possibilidade para os níveis de energia dos 5 orbitais d

Teoria do campo cristalino

Complexos octaédricos (6 ligantes em um mesmo íon metálico)
Seis ligantes são atraídos pelo cátion em posições alinhadas com as pontas de um <u>octaedro</u> **(esta configuração proporciona a menor repulsão elétron-elétron entre os 6 ligantes)**





Complexos octaédricos

Há orbitais diretamente alinhados com alguns ligantes?

Orbitais d

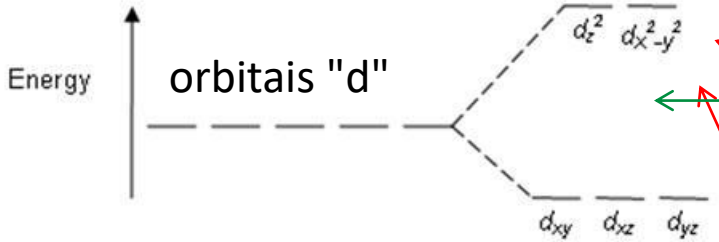
Teoria do campo cristalino

1) Uma base de Lewis pode induzir a separação dos níveis de energia dos orbitais "d" em um cátion metálico, onde:

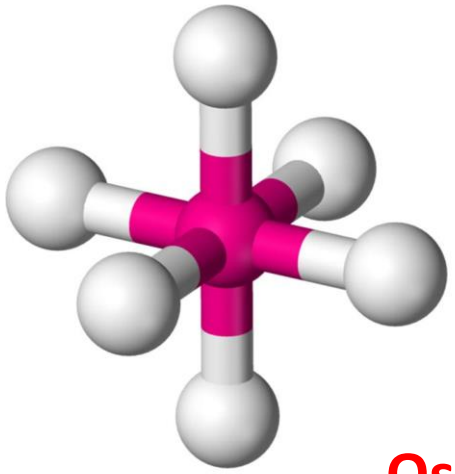
a) os orbitais do cátion alinhados com os orbitais da base sofrerão maior repulsão elétron-elétron e aparecem com maior energia

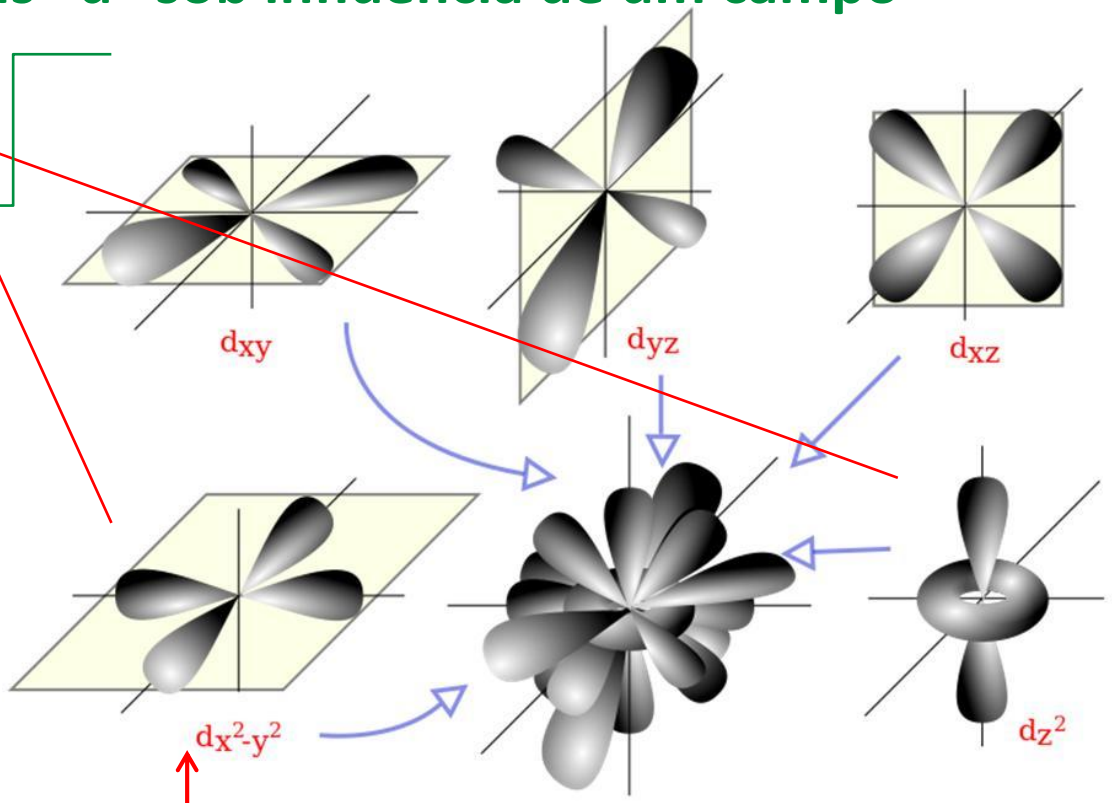
b) o inverso corresponde a orbitais de menor energia

Níveis de energia de orbitais "d" sob influência de um campo ligante octaédrico



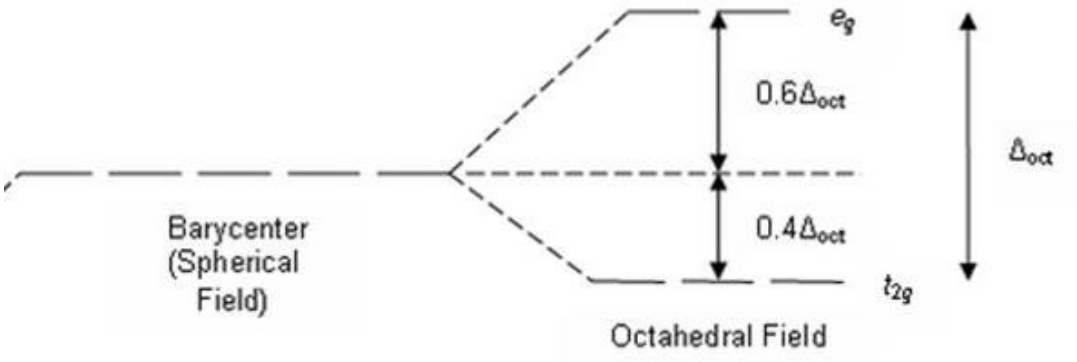
Octahedral





Os orbitais d alinhados com os vértices do octaedro representam situações de maior repulsão elétron-elétron e, portanto, menor estabilidade (maior nível de energia)

Os ligantes próximos ao cátion geram duas possibilidades para o nível de energia dos orbitais "d"



A magnitude da diferença de energia assumida pelos orbitais d depende da "força do ligante"

Ex.:

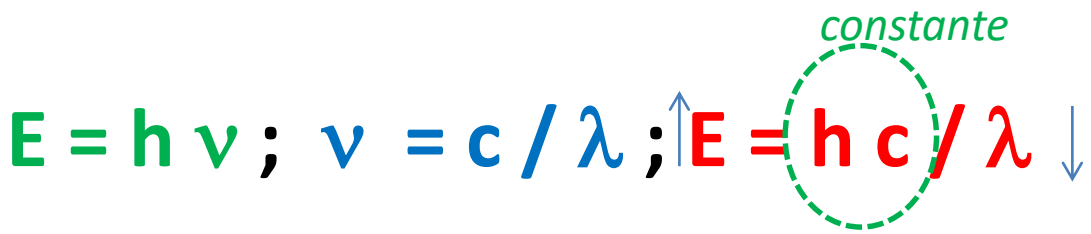
o complexo $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ é **amarelo,**

enquanto o $[Co(NH_3)_5I]^{+1}$ é avermelhado

Lembre: A cor reflete uma transição eletrônica na região do espectro visível

Ondas eletromagnéticas podem ser descritas por uma das 3 propriedades físicas: frequência (ν); comprimento de onda (λ), ou energia (E)

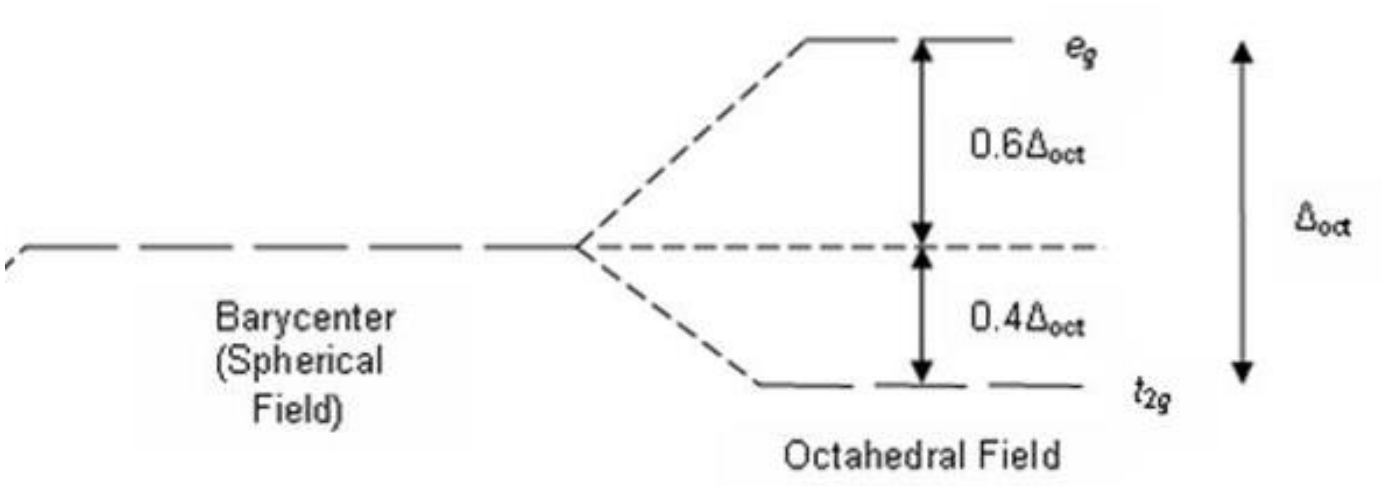
O comprimento de onda é inversamente proporcional à frequência.
A energia da onda é diretamente proporcional à sua frequência ou inversamente proporcional ao comprimento de onda, como segue:



Onde:
- c = 299.792.458 m/s é a velocidade da luz no vácuo
- h = $6.62606896(33)\times10^{-34}$ J s = $4.13566733(10)\times10^{-15}$ eV é a constante de Planck

Pense: no exemplo dos complexos de Cobalto anterior >> qual dos complexos deve apresentar o maior valor de separação de energia entre os orbitais "d"?

Energia da transição é inversamente proporcional ao comprimento de onda >>> Portanto:
QUANTO MAIOR a divisão entre os níveis de energia (o delta octaédrico será maior) e o comprimento de onda da absorção será menor



$[Co(NH_3)_6]^{2+}$ **E** $[Co(NH_3)_5I]^{1+}$

1. Qual é a distribuição de elétrons do Cobalto?
2. Qual é a carga do íon Co nestes complexos?
3. Como seria a distribuição dos elétrons d?

O metal Co (Cobalto)

Co	>>	27elétrons
$1s^2$		
$2s^2$	$2p^6$	
$3s^2$	$3p^6$	$3d^7$
$4s^2$	$4p^0$	

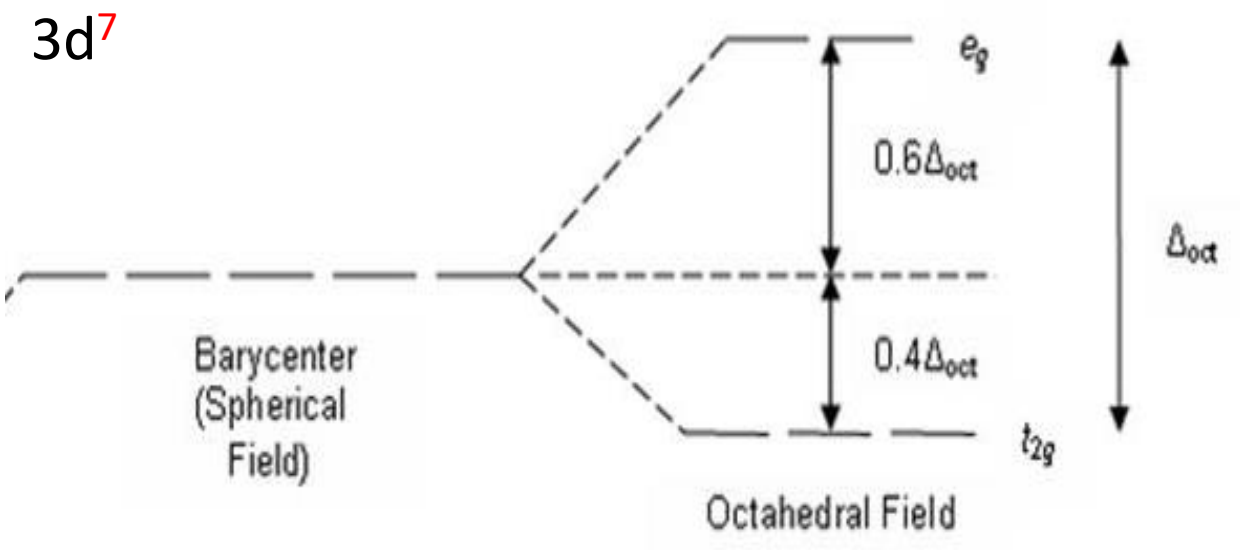
Se a carga é 2+ no complexo $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, o cátion envolvido deve ser Co^{2+}. Portanto a configuração eletrônica do Co^{2+} corresponde a d^7

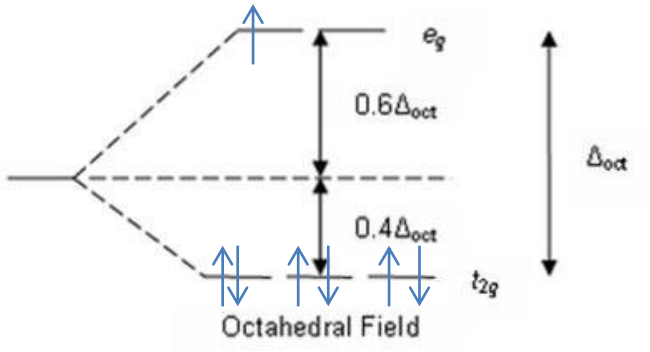
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$ (6 ligantes) >> octaédrico

O íon Co^{2+}

Co	>>	27elétrons
$1s^2$		
$2s^2$	$2p^6$	
$3s^2$	$3p^6$	$3d^7$
$4s^0$	$4p^0$	

Qual seria a situação mais estável para distribuir os 7 elétrons d??





Distribuição dos elétrons nos orbitais d (7 elétrons para distribuir)

Note que veremos mais à frente porque os elétrons são emparelhados nos orbitais de menor energia

PORTANTO: Maior amplitude para o valor de Δ_0 é esperado no complexo com NH_3 >> deve apresentar a transição de maior energia e menor λ

$$E = \frac{hc}{\lambda},$$