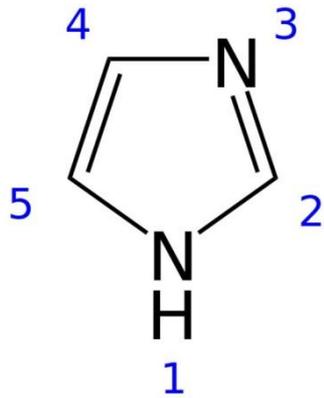
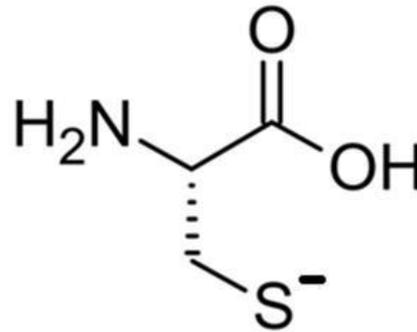


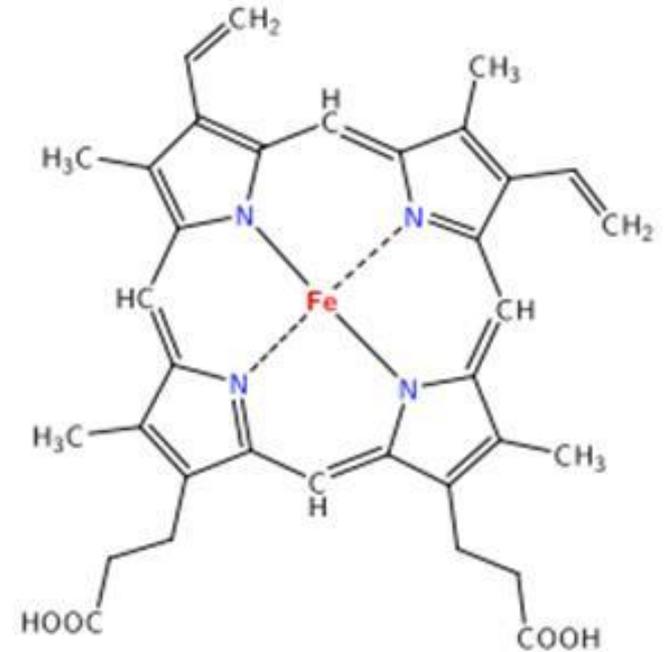
Sítios biológicos de coordenação de íons metálicos (alguns exemplos)



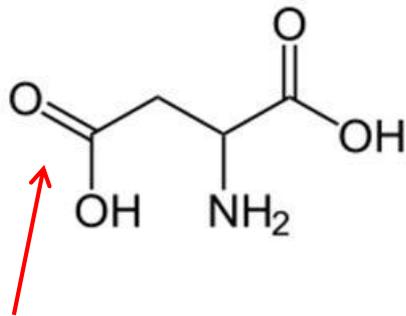
Imidazol (no AA Histidina)
comumente formando complexos com Cobre



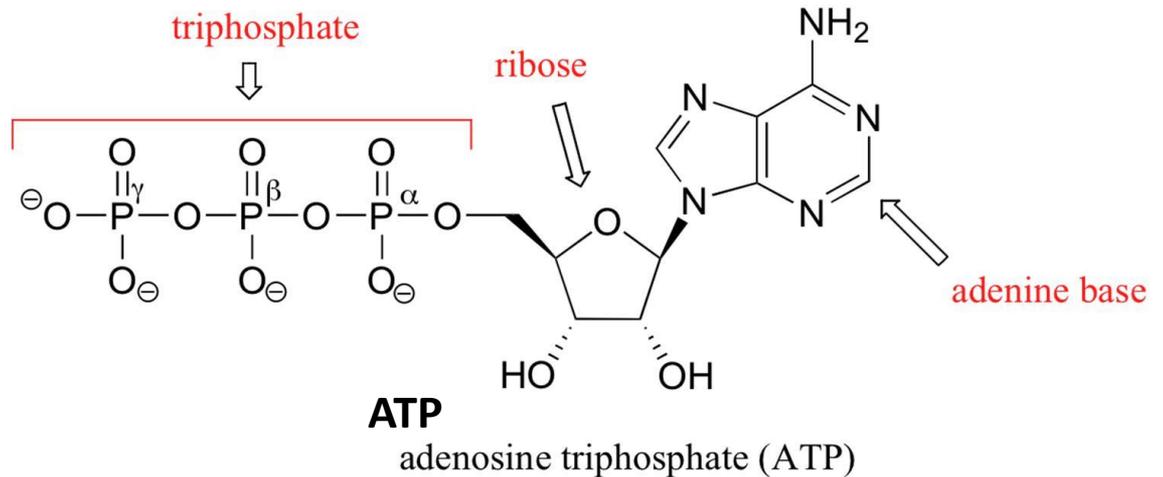
Cisteína



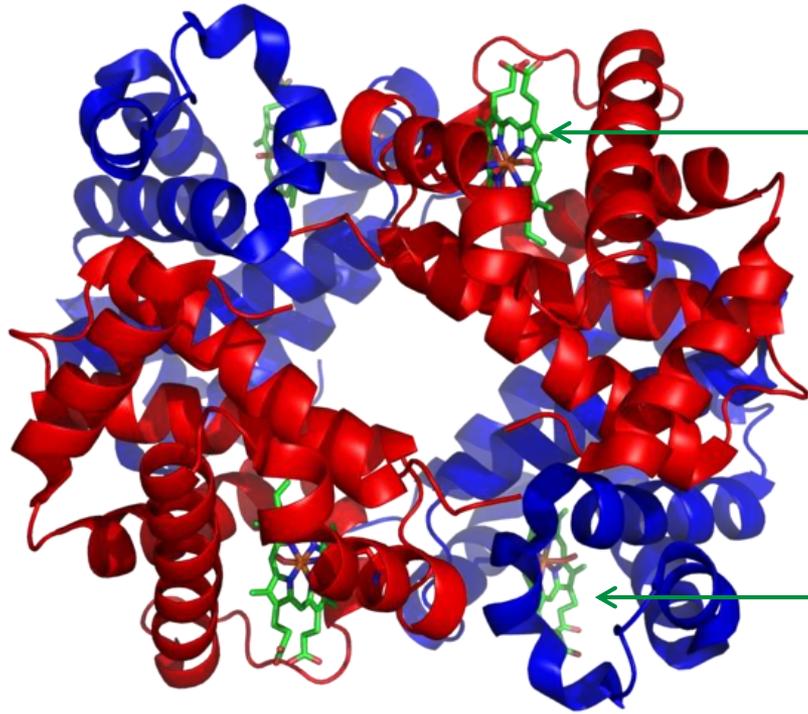
Porfirina



Amino ácidos
(função carboxila livre)



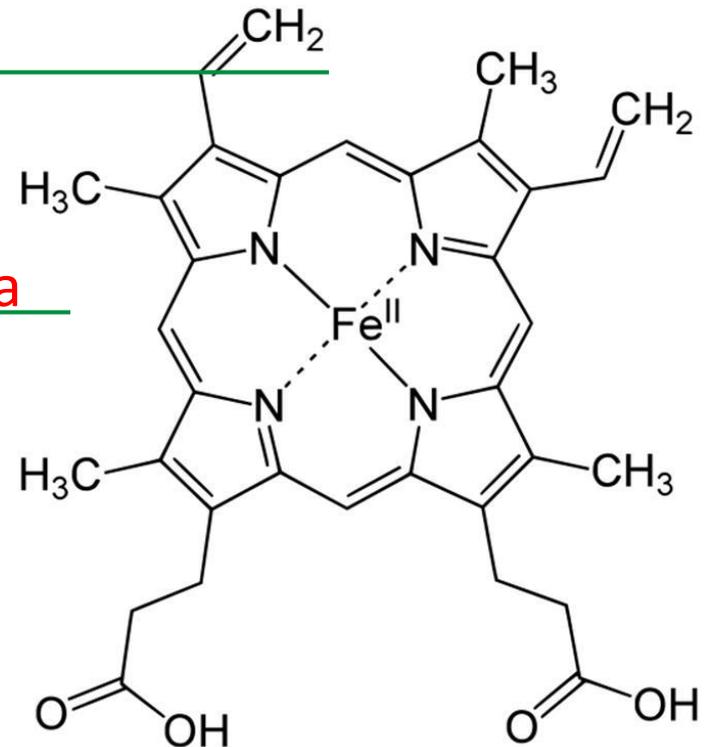
ATP
adenosine triphosphate (ATP)



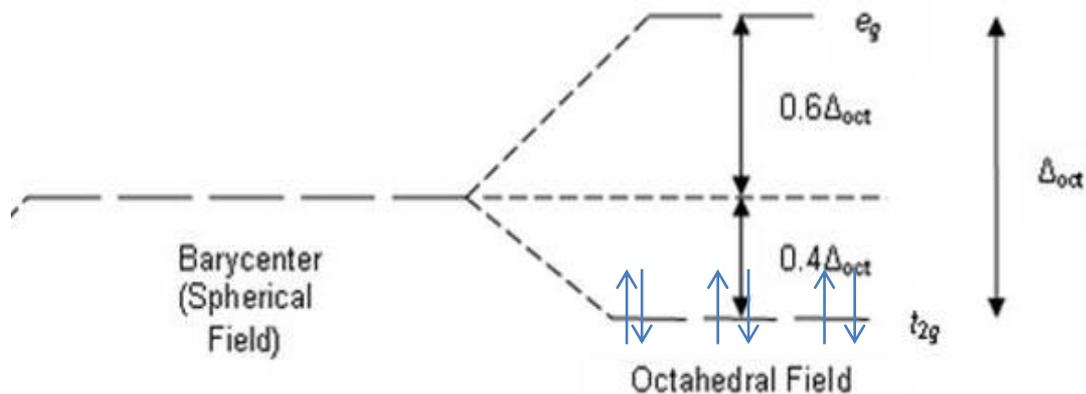
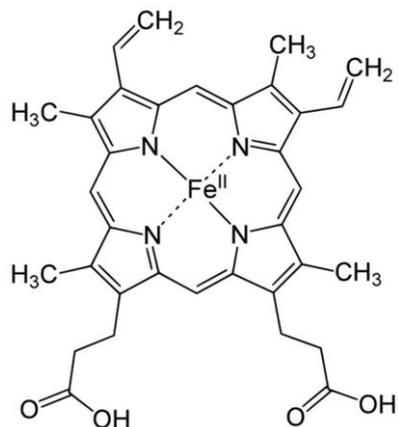
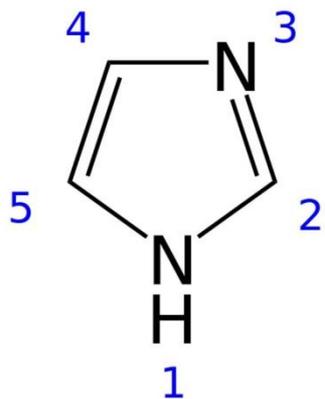
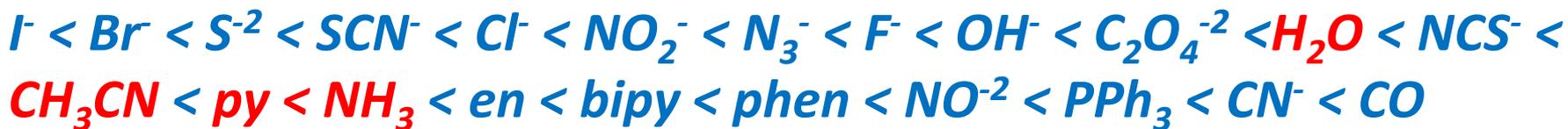
Pense: porque o íon Fe^{2+} forma estruturas octaédricas em grande parte dos complexos??

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) \gg $Fe^{2+} = d^6 4s^0$

Fe \gg 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 Δ_{oct} relativamente grandes, pois são organo-nitrogenados ou água.

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

Calculando a **energia de estabilização do 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.....(consideração hipotética)

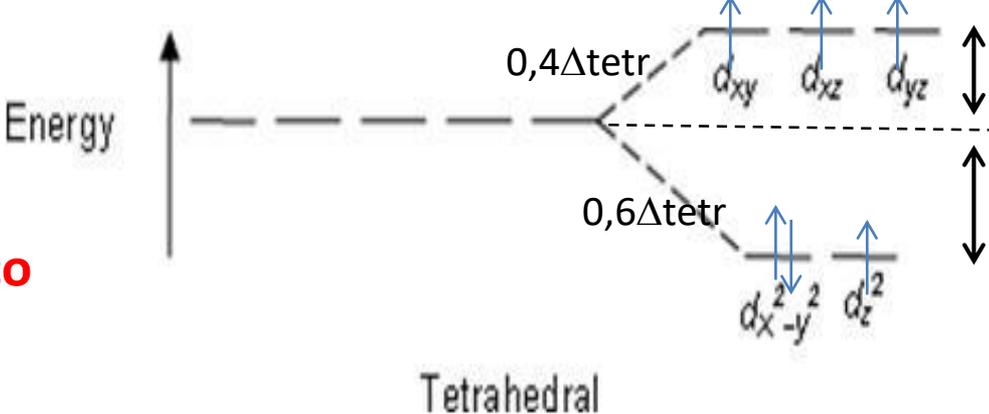
6 elétrons "d" em uma estrutura tetraédrica daria:

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

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

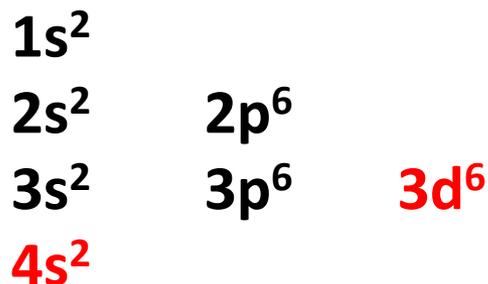
Estabilização = 0,6 $\Delta_{\text{tetraédrico}}$ - 1x energia para emparelhamento de elétrons

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

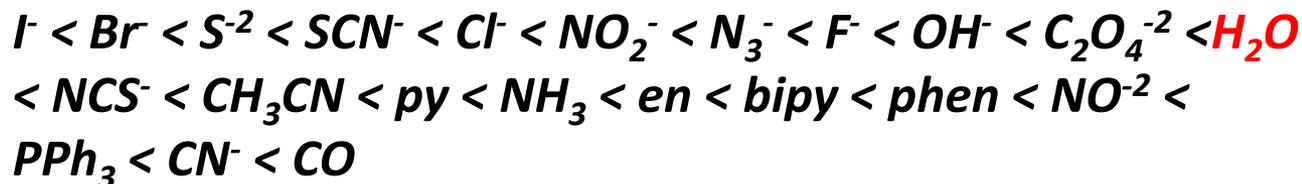


Distribuição de elétrons no **Fe**; **Fe²⁺** e **Fe³⁺** e as soluções aquosas de íons Ferro

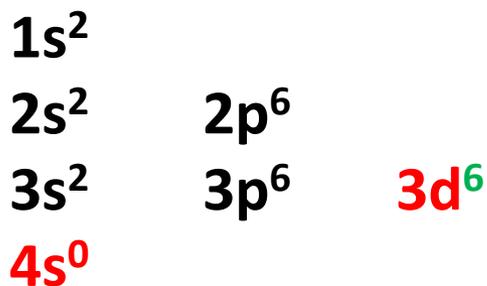
Fe (26 elétrons):



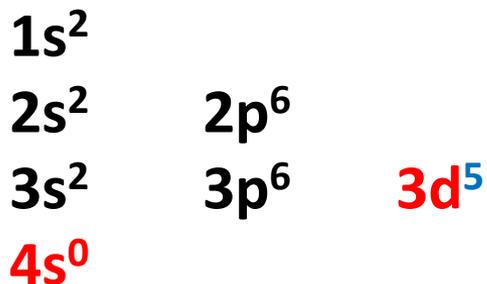
Em solução aquosa, os dois íons geram estruturas octaédricas (*com spin alto*)



Fe²⁺ (24 elétrons):



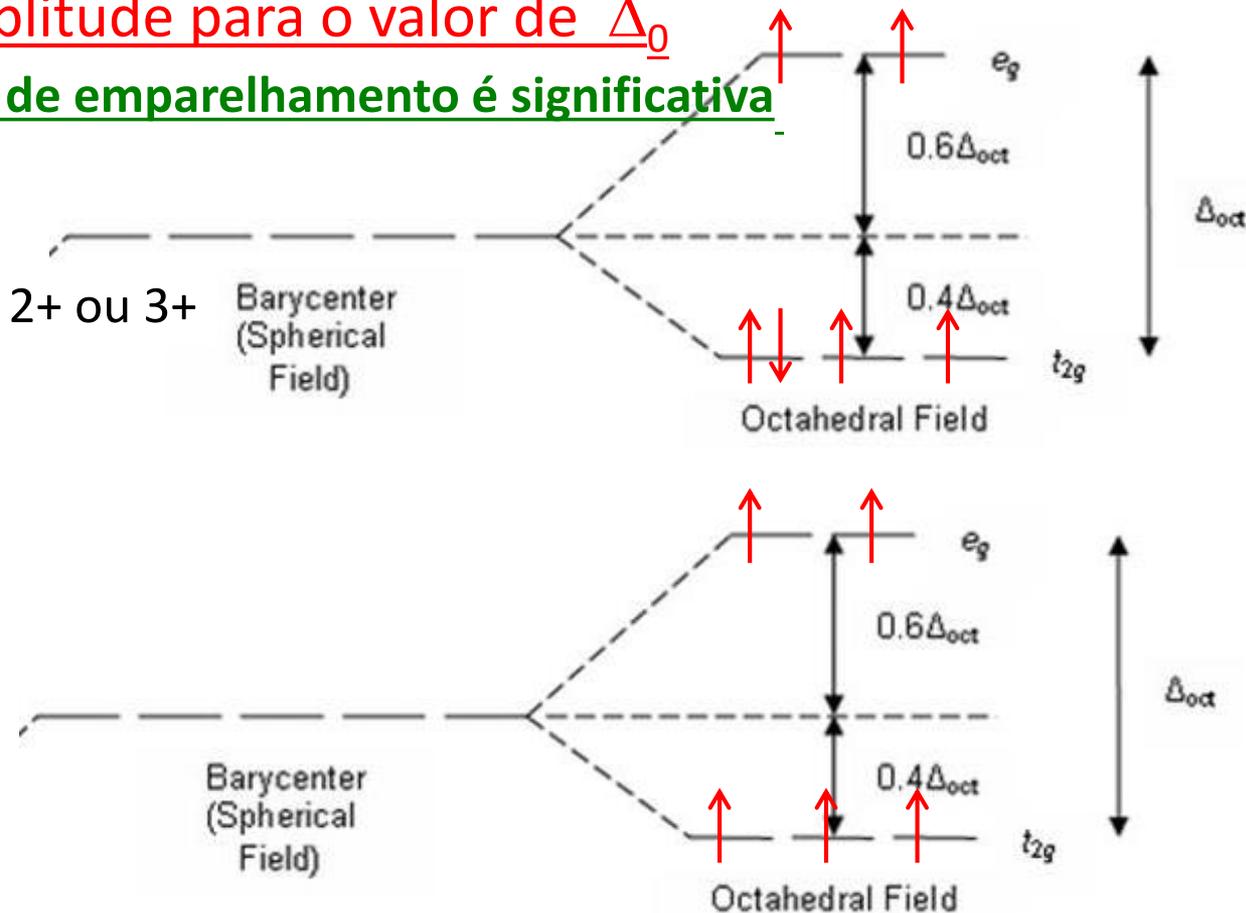
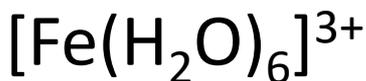
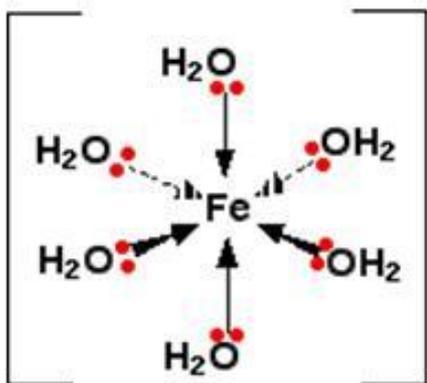
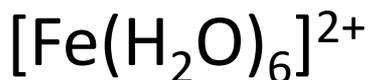
Fe³⁺ (23 elétrons):



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 Δ_0
spin alto \gg energia de emparelhamento é significativa



Qual seria o mais estável?