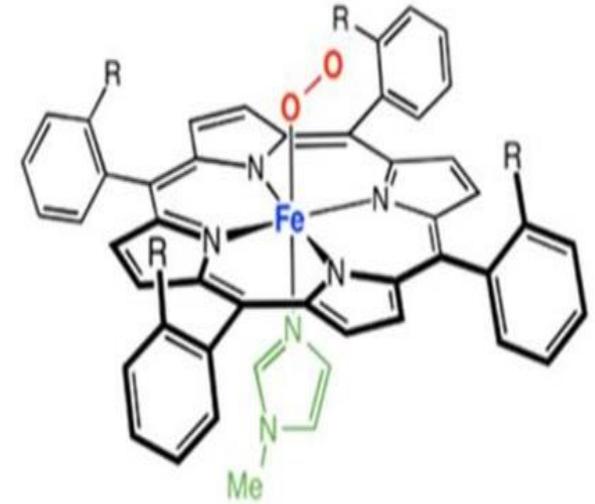


O íon  $\text{Fe}^{2+}$  sempre dá origem a complexos octaédricos em sistemas biológicos. O exemplo tradicional é o íon  $\text{Fe}^{2+}$  na mioglobina e na hemoglobina, conforme ilustrado ao lado. A teoria do campo cristalino pode ser usada para demonstrar, numericamente, porque o íon  $\text{Fe}^{2+}$  ocorre na forma octaédrica e nunca tetraédrica.

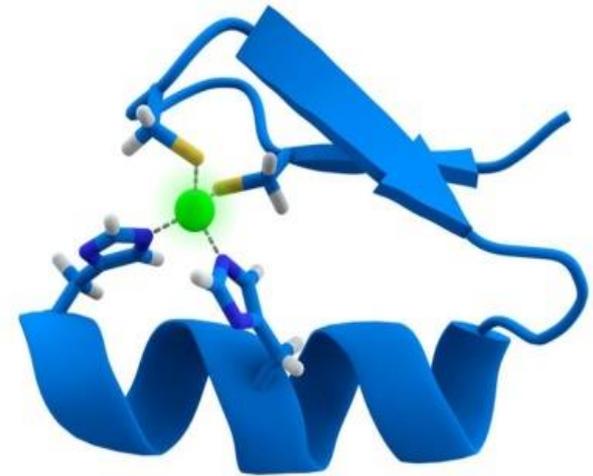
Para estudar esta questão, considere, ao menos em hipótese, que o íon  $\text{Fe}^{2+}$  pudesse formar estruturas tetraédricas com os ligantes nitrogenados (de campo forte) e calcule a estabilização obtida pelo  $\text{Fe}^{2+}$ . Faça o mesmo para a estrutura octaédrica e compare os resultados.



O íon  $\text{Zn}^{2+}$ , ao contrário do íon  $\text{Fe}^{2+}$ , sempre forma estruturas tetraédricas em sistemas biológicos. O exemplo tradicional está indicado ao lado e corresponde a região de uma proteína denominada “dedo de zinco”. Esta proteína se acopla ao DNA no início do processo de abertura da dupla hélice que dará origem posterior ao processo de transcrição do DNA.

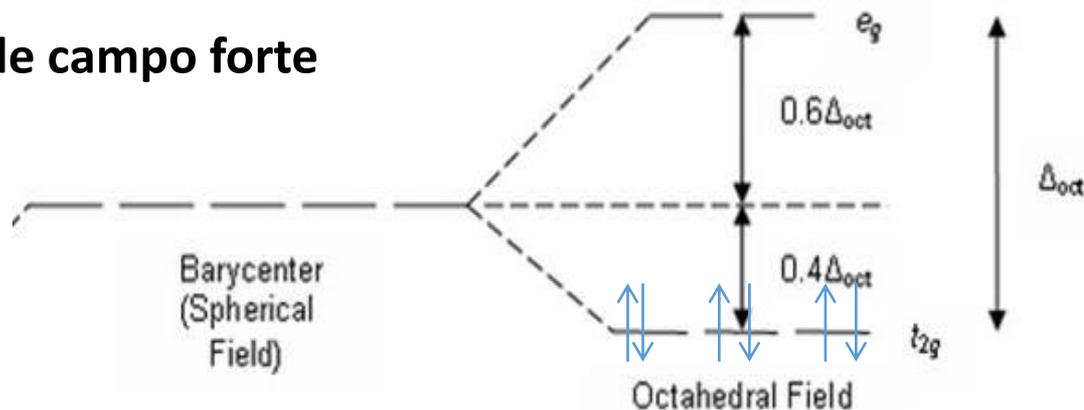
Use a mesma lógica aplicada anteriormente para o íon  $\text{Fe}^{2+}$  para demonstrar porque o íon  $\text{Zn}^{2+}$  sempre forma estruturas tetraédricas

Ao resolver este estudo dirigido você poderá chegar a uma nova constatação decorrente da teoria do campo cristalino.



Na questão dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ , COM LIGANTES DE CAMPO FORTE, em estruturas octaédricas ou tetraédricas hipotéticas, podemos calcular valores de estabilização do íon  $\text{Fe}^{2+}$  como segue :

### Octaédrico e ligantes de campo forte



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

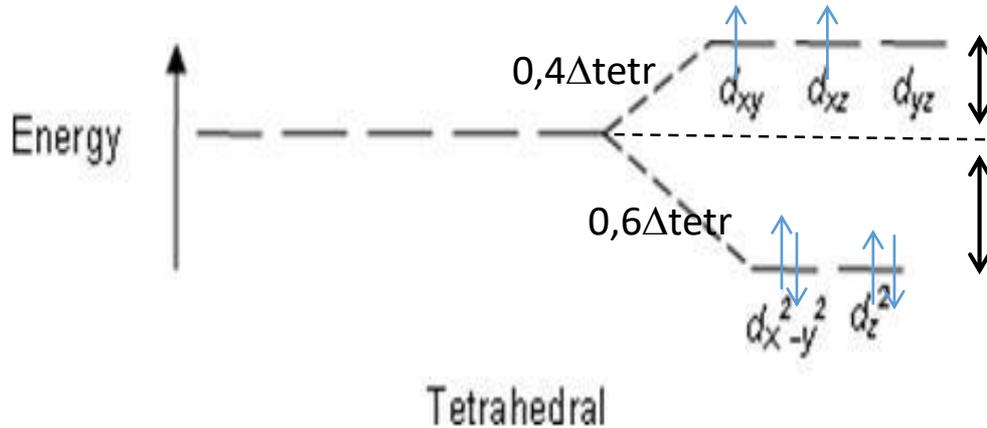
$$6 \times 0,4 \Delta_{\text{octaédrico}} \text{ (estabilizante)} = 2,4 \Delta_{\text{octaédrico}}$$

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

**Estabilização =  $2,4 \Delta_{\text{octaédrico}}$  - 3x energias para emparelhamento de elétrons** (note que estamos assumindo ligantes de campo forte e, por isso, degeneração intensa de energia entre os orbitais d. Ou seja, os valores de  $\Delta E$  são grandes e a energia demandada pelo emparelhamento de elétrons seria desprezível)

>> e se fosse hipoteticamente tetraédrico com ligantes de campo forte.....

6 elétrons "d" em uma estrutura tetraédrica com ligantes de campo forte daria:



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

$2 \times 0,4 \Delta_{\text{tetraédrico}}$  (destabilizante) =  $0,8 \Delta_{\text{tetraédrico}}$

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

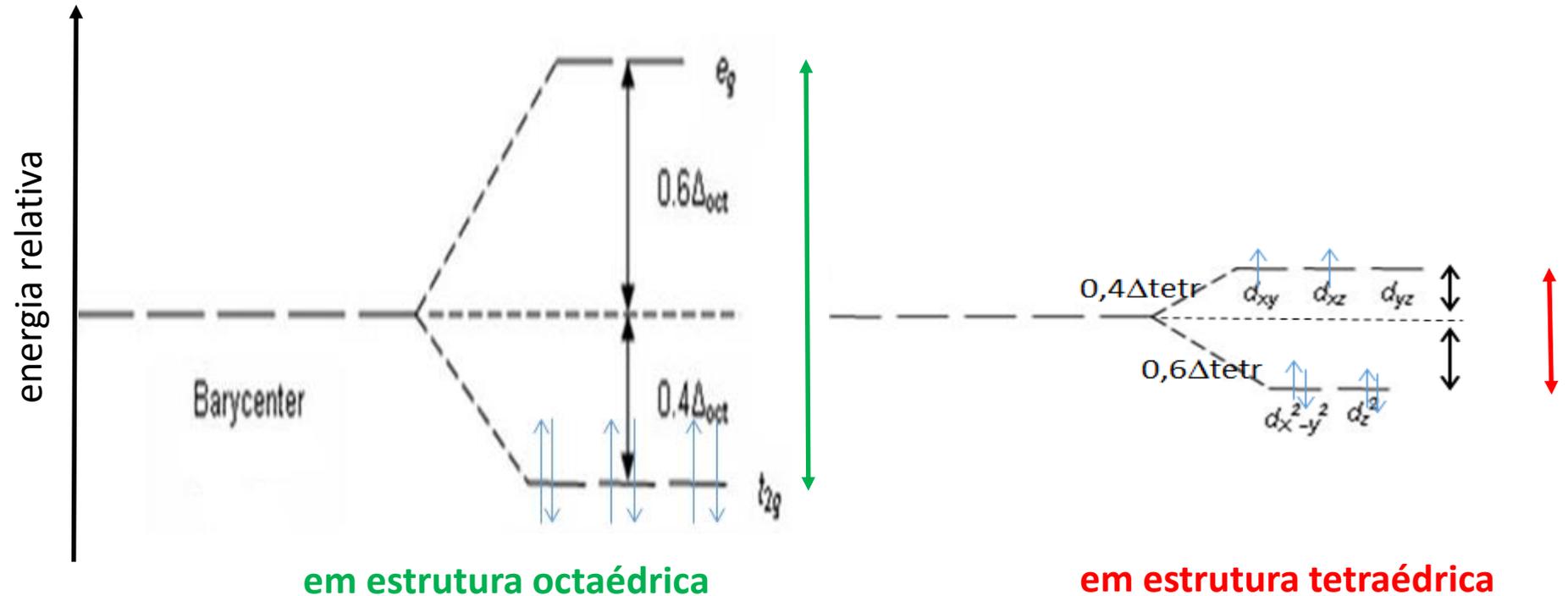
Note ainda que o  $\Delta_{\text{tetraédrico}}$  é MENOR do que o  $\Delta_{\text{octaédrico}}$ , sendo aproximadamente metade do valor do  $\Delta_{\text{octaédrico}}$

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

Para compararmos as duas situações em um mesmo parâmetro de delta de energia de estabilização, podemos dizer que  $1,6\Delta_{\text{tetraédrico}}$  equivale a aproximadamente  $0,7\Delta_{\text{octaédrico}}$

Ou seja,  $\text{Fe}^{2+}$  na estrutura octaédrica (estabilizado por  $2,4\Delta_{\text{octaédrico}}$ ) seria **cerca de 3,4 vezes ( $2,4/0,7$ ) mais estável** do que na estrutura tetraédrica.

Visualmente podemos indicar esta observação da seguinte forma:



No caso do  $\text{Zn}^{2+}$ , o cenário é muito diferente, pois este íon possui 10 elétrons “d”. Neste cenário, todos os orbitais “d” estão preenchidos e não há qualquer estabilização devido ao campo octaédrico ou tetraédrico.

A observação experimental indica predominância de íons “ $d^{10}$ ” na forma tetraédrica (válido também para a maioria dos íons “ $d^9$ ”) sugere que, nestes complexos, o fator determinante do número de ligantes decorre do eventual impedimento estérico existente entre os ligantes. Ou seja, 4 ligantes se acomodam melhor do que seis. Lembre que sempre haverá os ligantes, pois são bases de Lewis eletrostaticamente atraídas pela carga positiva do cátion que é o íon metálico.

