

## 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)

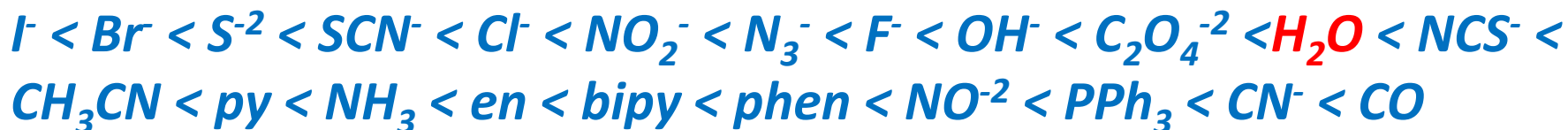
Capítulo 16 do livro Atkins (Princípios de Química):  
Estrutura eletrônica dos complexos  
>> exercícios 16.45-16.51; 16.53-16.56; 16.61

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

## Exercício 16. 47 – Atkins Princípios de Química

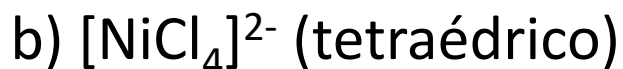
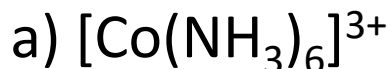
Indique a configuração de elétrons “d” com previsão de elétrons desemparelhados nos complexos abaixo:

(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*



Seis ligantes, portando deve ser octaédrico

O metal Co (Cobalto)  $\gg$   $\text{Co}^{3+} = d^6 4s^0$

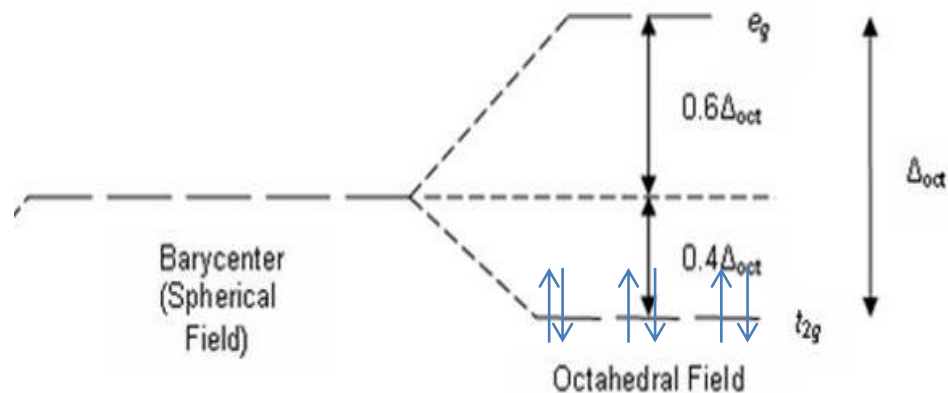
Co  $\gg$  27 elétrons

$1s^2$

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

$3s^2$   $3p^6$   $3d^7$

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



$\text{NH}_3$  é um ligante com campo mais forte do que a água. É provável que o Delta Octaédrico seja grande o suficiente para forçar o emparelhamento de elétrons, gerando uma estrutura diamagnética

*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*



Quatro ligantes, portanto deve ser **tetraédrico**

O metal Ni (Níquel)  $\gg$   $\text{Ni}^{2+} = d^8 4s^0$

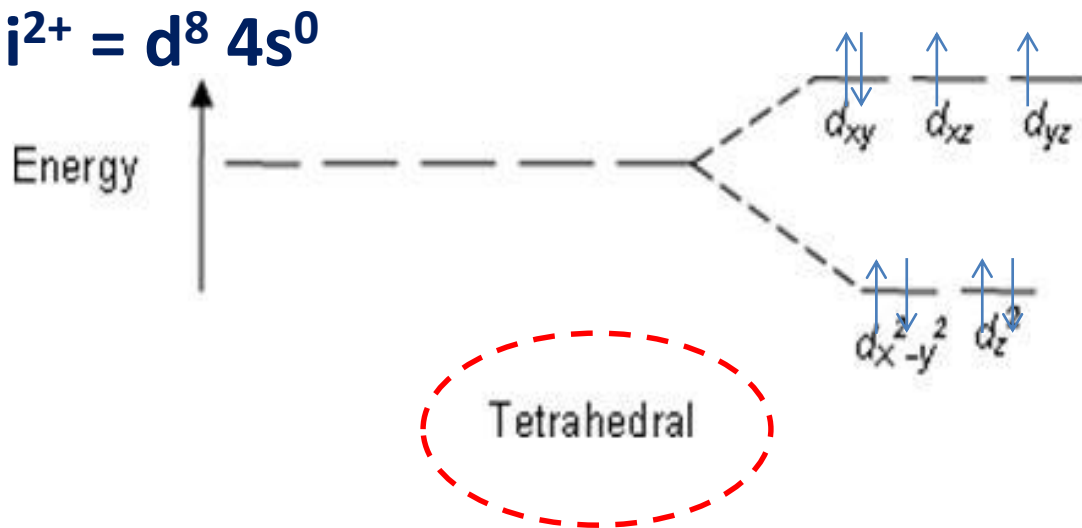
Co  $\gg$  28 elétrons

$1s^2$

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

$3s^2$   $3p^6$   $3d^8$

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



$\text{Cl}^-$  é um ligante com campo mais fraco do que a água. É provável que o Delta Tetraédrico seja bem pequeno e **insuficiente** para forçar o emparelhamento de elétrons.

*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*



Seis ligantes, portando deve ser octaédrico

O metal Fe (Ferro)  $\gg$   $\text{Fe}^{3+} = d^5 4s^0$

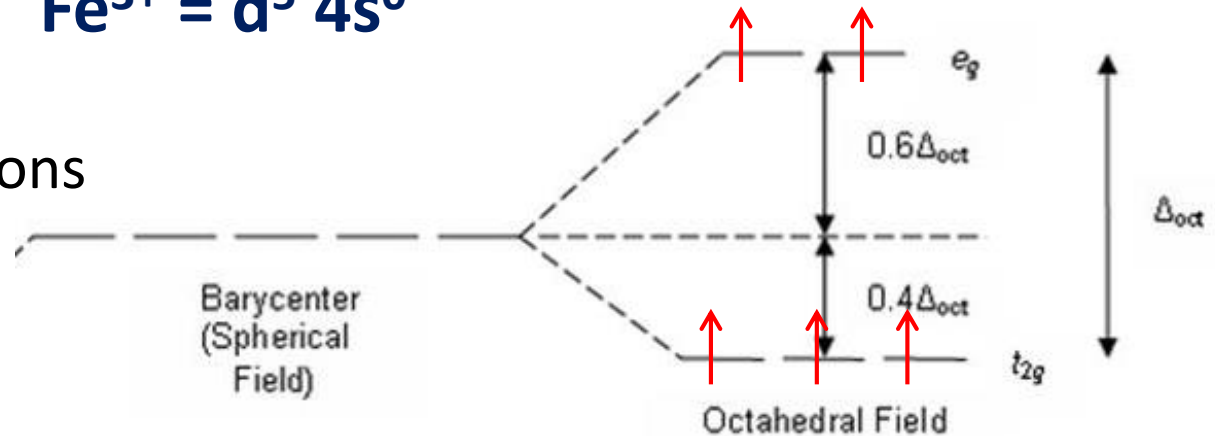
Co  $\gg$  26 elétrons

$1s^2$

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

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

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



Água é um ligante com campo intermediário. É provável que o Delta Octaédrico seja pequeno e **insuficiente** para forçar o emparelhamento de elétrons.

*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*



Seis ligantes, portando deve ser octaédrico



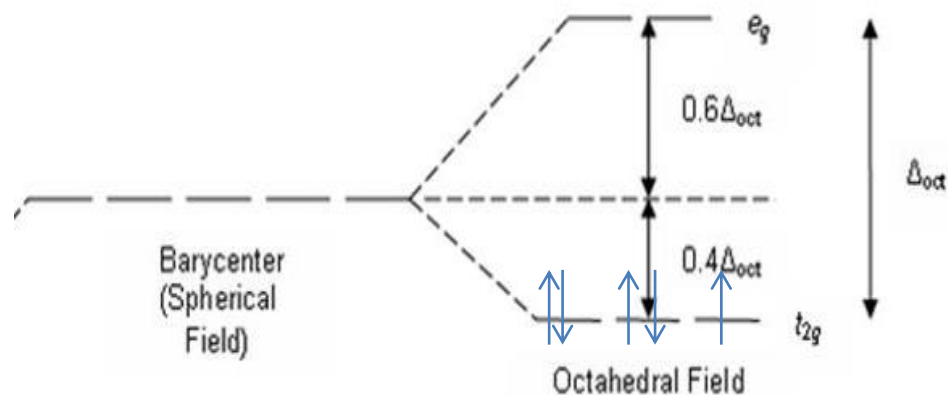
Co  $\gg$  26 elétrons

$1s^2$

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

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

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

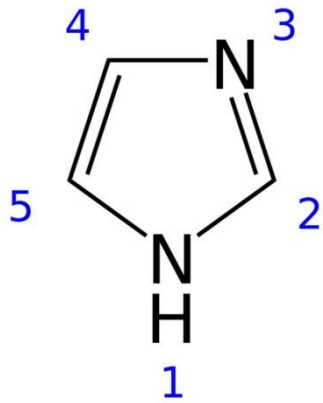


$\text{CN}^-$  é um ligante com campo mais forte do que a água. É provável que o Delta Octaédrico seja grande o suficiente para forçar o emparelhamento de elétrons

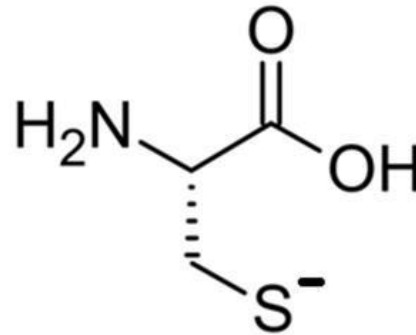
*Quando a força do campo ligante é grande o suficiente para que ocorra emparelhamento preferencial de elétrons?*

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

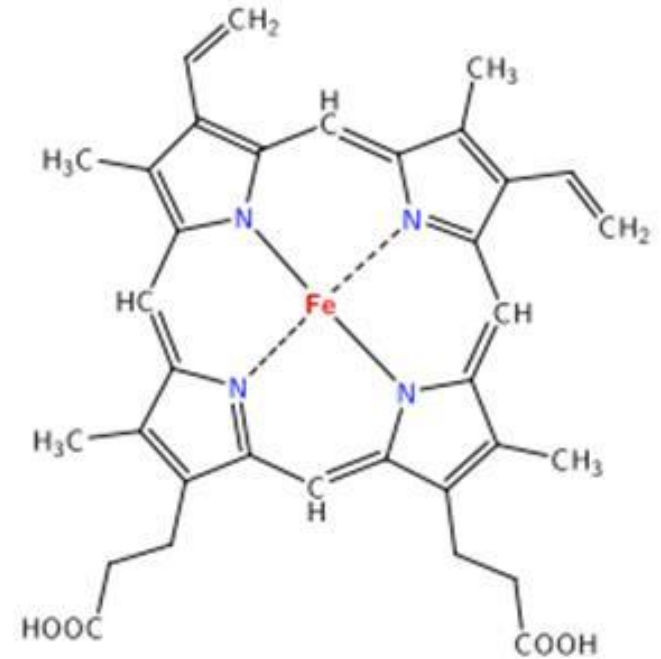
# Sítios biológicos de coordenação de íons metálicos (alguns exemplos)



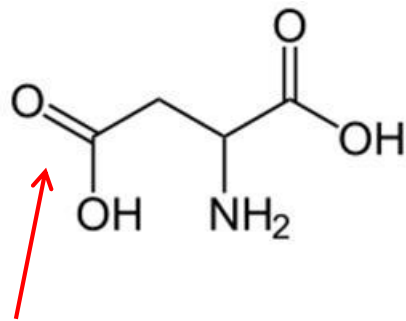
**Imidazol (no AA Histidina)**  
*comumente formando complexos com Cobre*



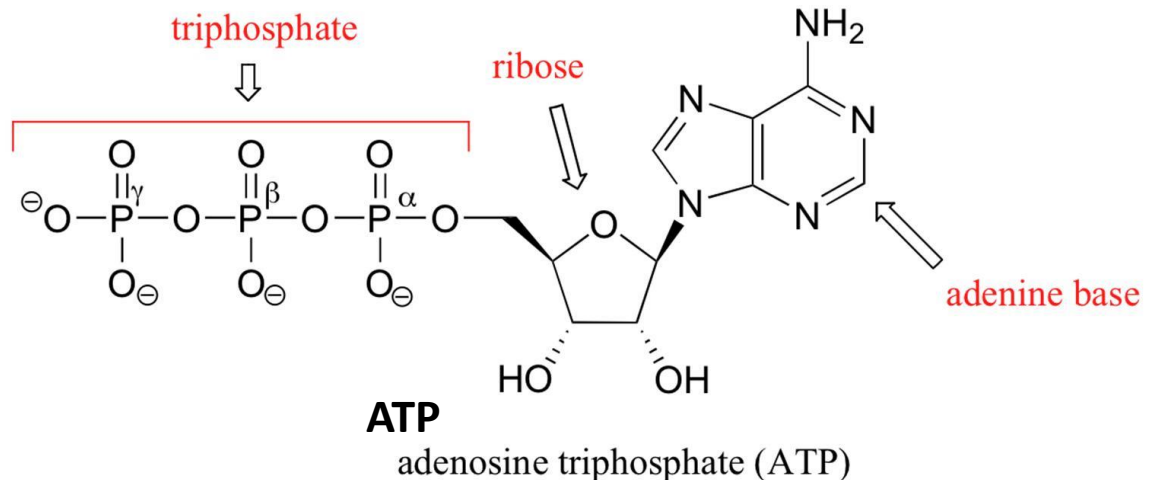
**Cisteína**



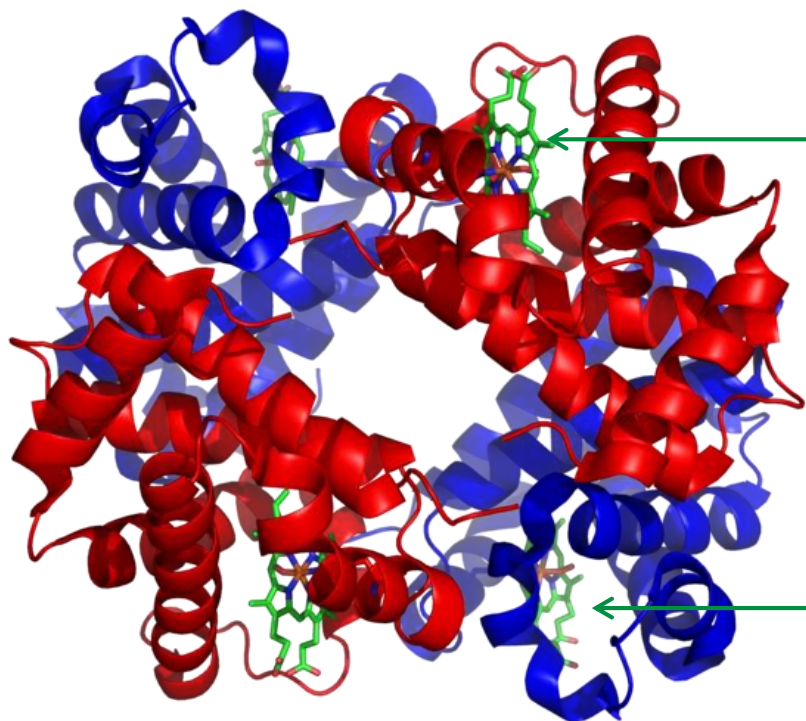
**Porfirina**



**Amino ácidos**  
(função carboxila livre)



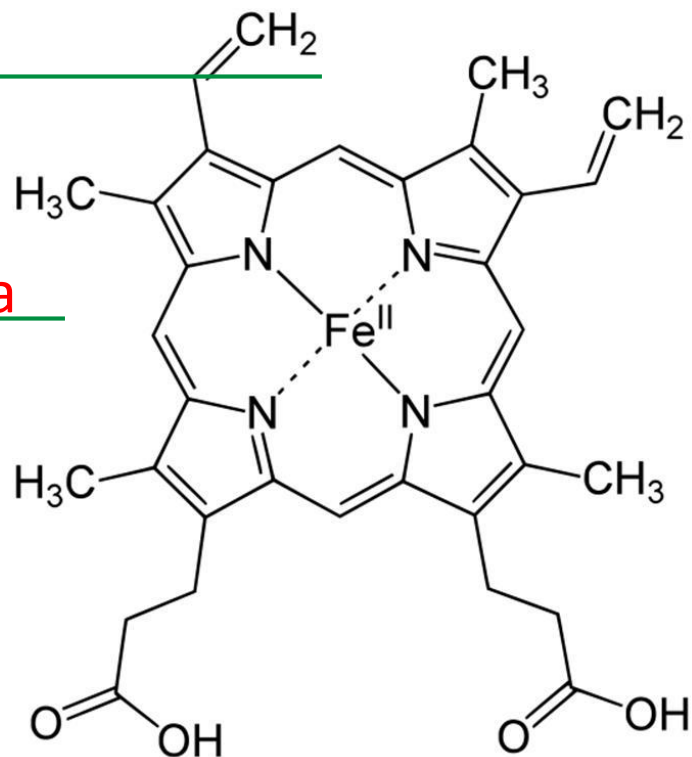
**ATP**  
adenosine triphosphate (ATP)



*Pense: porque o íon Fe<sup>2+</sup> forma estruturas octaédricas em grande parte dos complexos??*

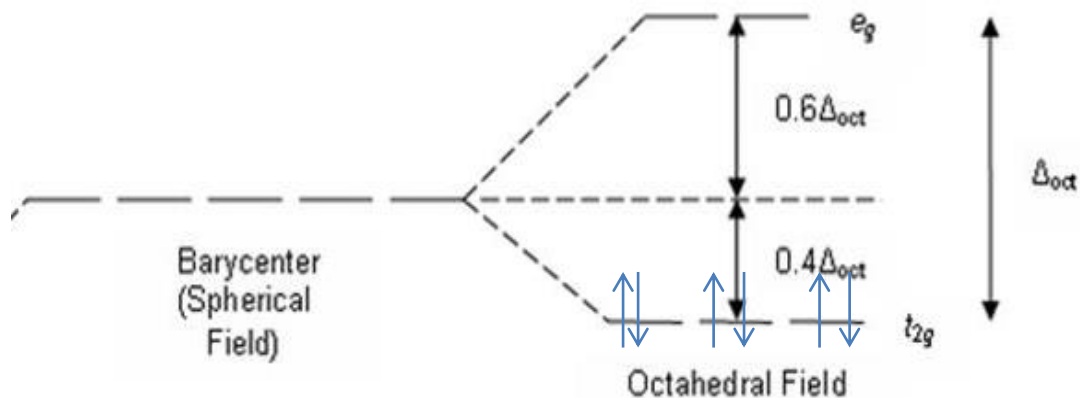
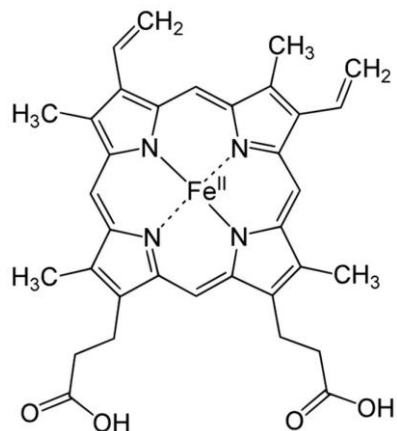
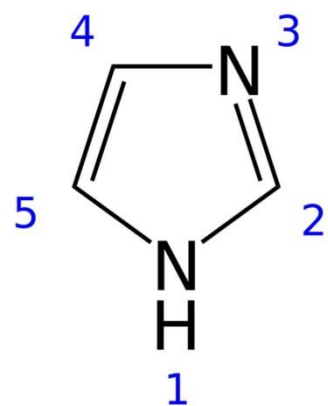
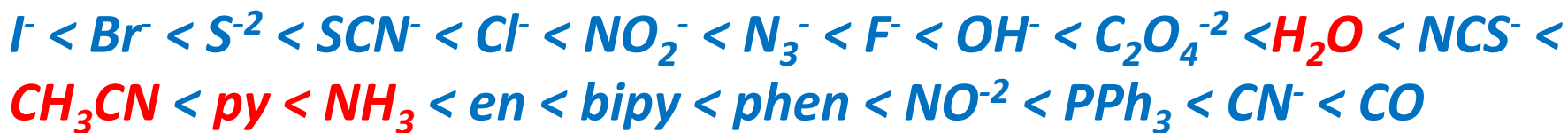
Por exemplo, na hemoglobina, a estrutura octaédrica do cátion Fe é determinante para o transporte de O<sub>2</sub> em muitos organismos

Além dos 4 N porfirínicos, a molécula contém o ferro ligado à histidina proteica e a H<sub>2</sub>O ou O<sub>2</sub>





## 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  $\Delta_{oct}$  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  $Fe^{2+}$

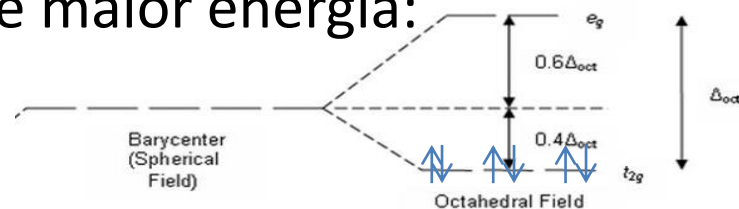
# Calculando a energia de estabilização do $\text{Fe}^{2+}$ pela existência do campo cristalino:

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

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

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

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



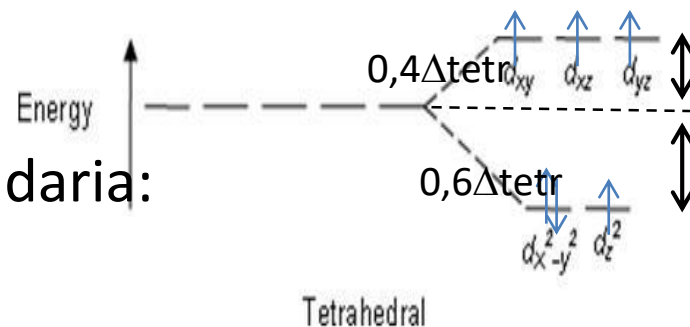
>> e se fosse tetraédrico.....

6 elétrons "d" em uma estrutura tetraédrica daria:

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

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

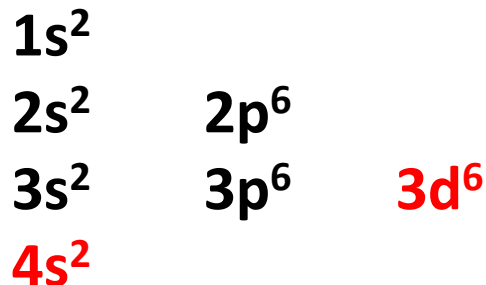
$$\text{Estabilização} = 0,6 \Delta_{\text{tetraédrico}} - 1 \times \text{energia para emparelhamento de elétrons}$$



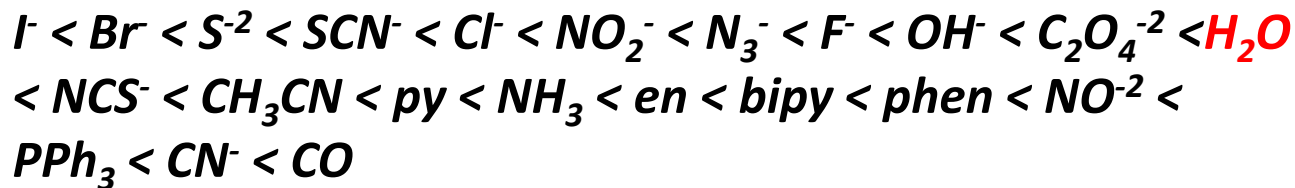
$$\Delta_{\text{tetraédrico}} \approx 4/9 \Delta_{\text{octaédrico}}$$

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

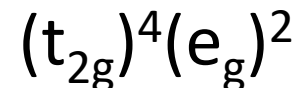
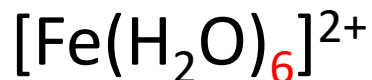
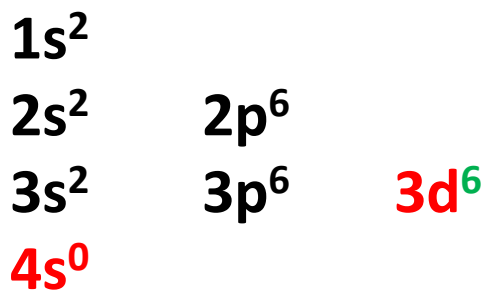
Fe (26 elétrons):



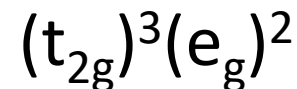
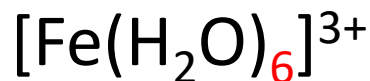
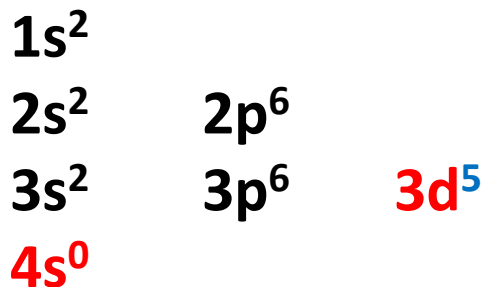
Em solução aquosa, os dois íons geram estruturas octaédricas (*com spin alto*)



Fe<sup>2+</sup> (24 elétrons):



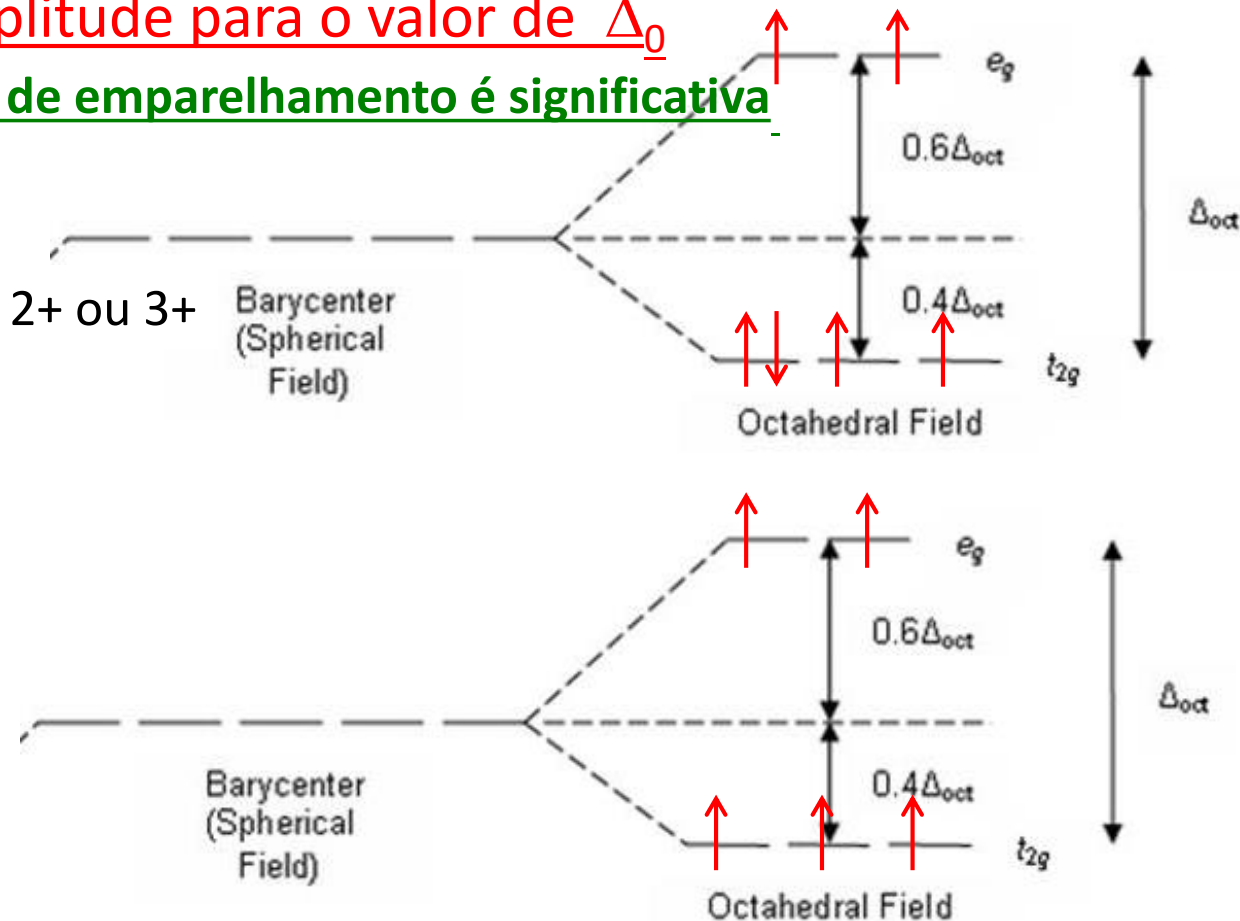
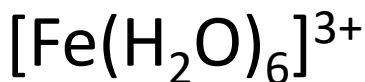
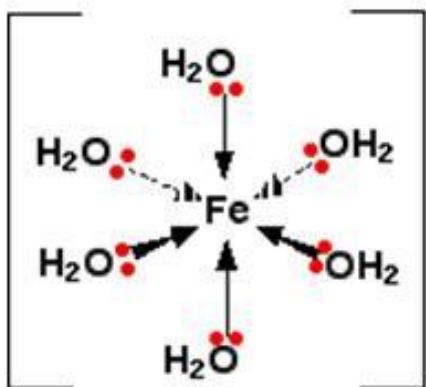
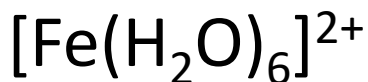
Fe<sup>3+</sup> (23 elétrons):



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  $\Delta_0$   
spin alto  $\gg$  energia de emparelhamento é significativa



*Qual seria o mais estável?*