

Elementos do bloco "d"

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

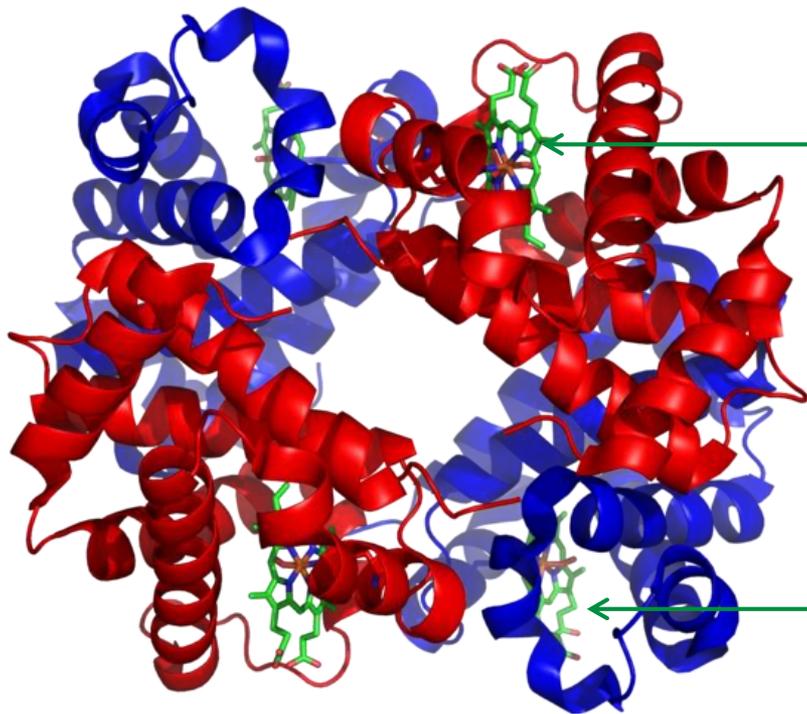
ou Shriver & Atkins, p. 481-512)

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"

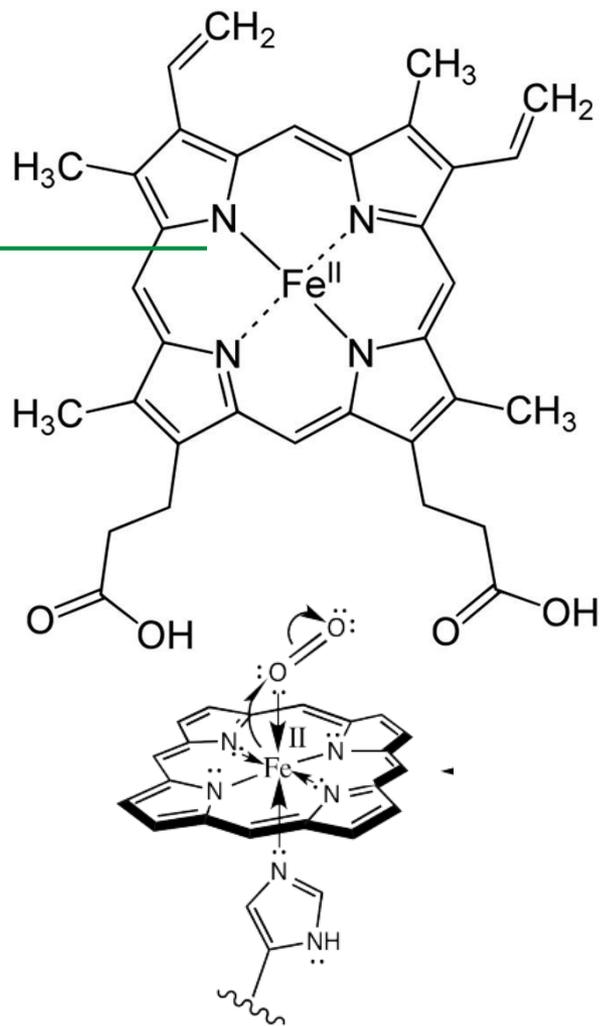
Os metais que possuem elétrons em orbitais "d" apresentam um comportamento diferenciado com relação às "ligações químicas"



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.....

Group →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
↓Period																			
1	1 H																		2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
6	55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
7	87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo	
		*	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
		**	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

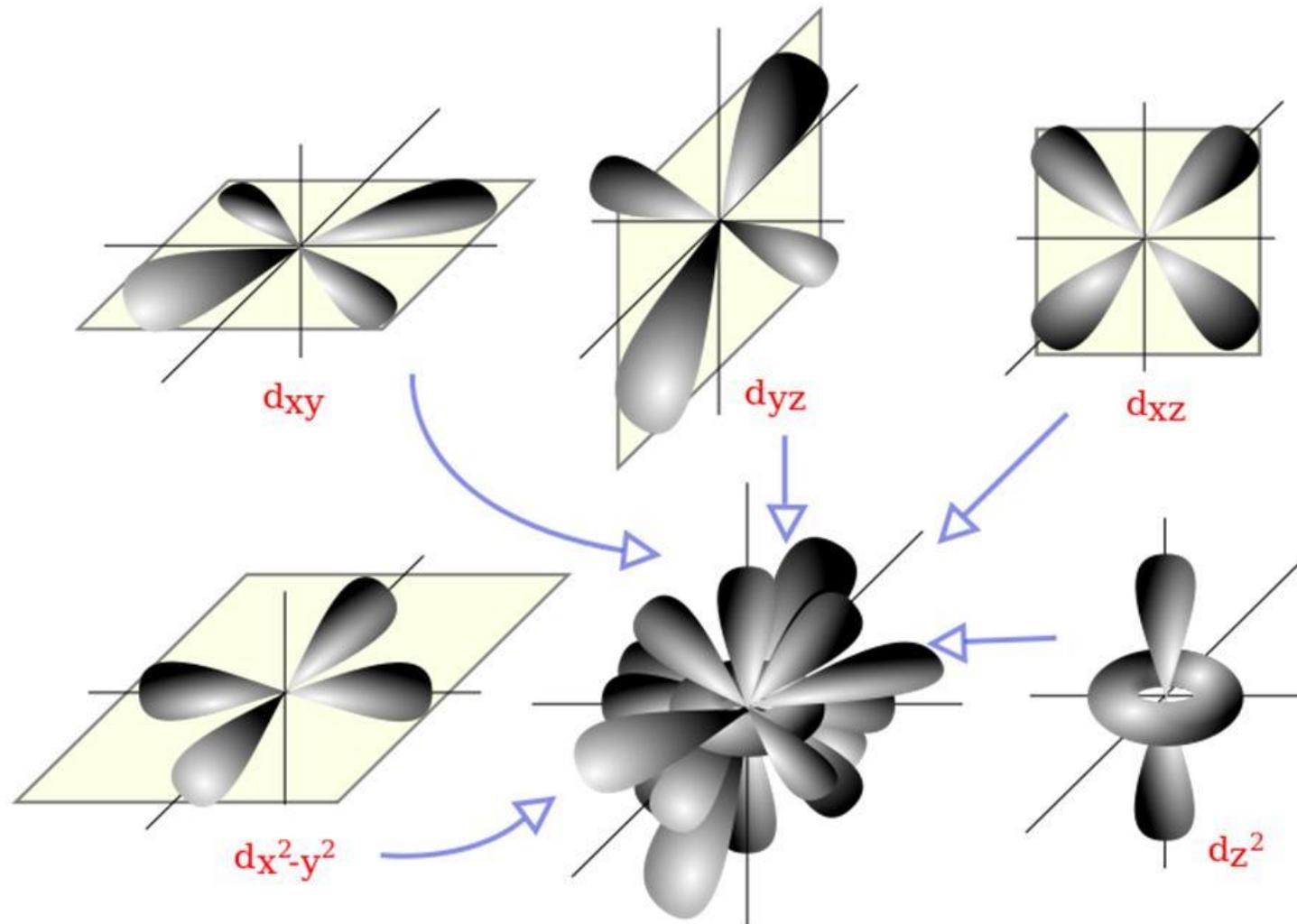
O metal Ca >>>> Qual é a valência típica do Ca?

Ca >> 20 elétrons
1s²
2s² 2p⁶
3s² 3p⁶ 3d⁰
4s² 4p⁰

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

Sc >> 21 elétrons
1s²
2s² 2p⁶
3s² 3p⁶ 3d¹
4s² 4p⁰

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 (ou ligantes) podem ser substituídos por outros de acordo com a capacidade ligante de cada ânion.

Por exemplo:

O cátion $3+$ do metal Cromo (Cr) forma um complexo com NH_3 na proporção de 6 NH_3 para cada íon Cr_3^+

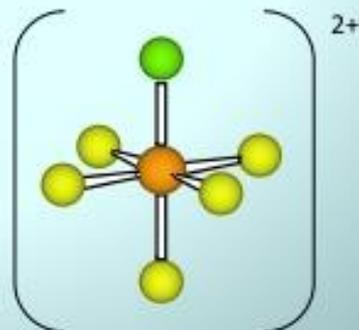
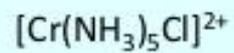
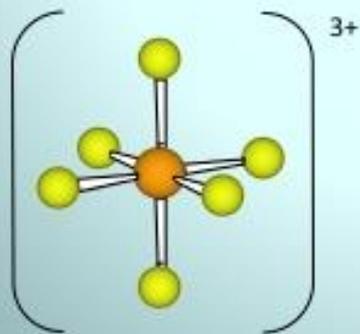
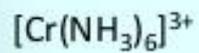
Este complexo apresenta **coloração amarelada**

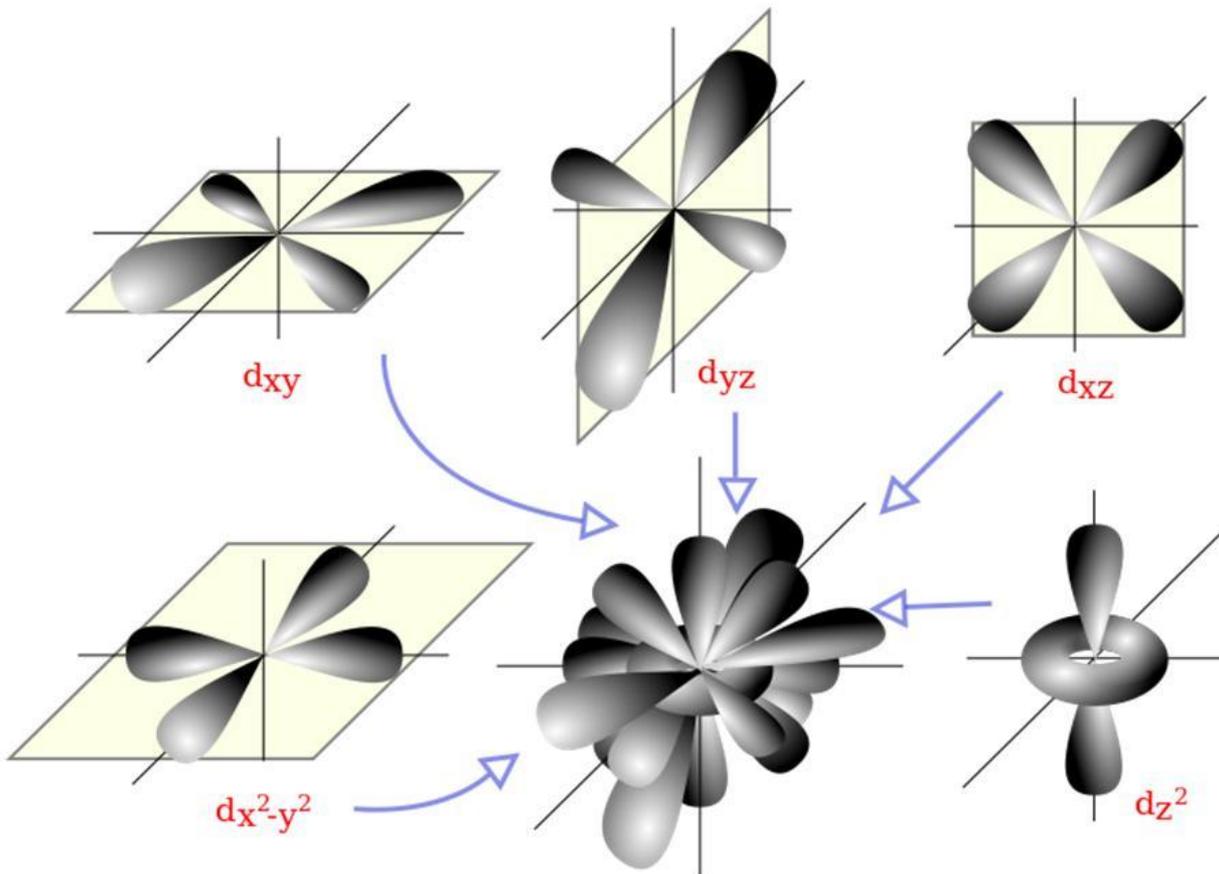
Já um complexo que contém 5 NH_3 e 1 íon cloreto (Cl^-) apresenta **coloração avermelhada**

Como explicar estas alterações?

Efeito da magnitude de Δ na cor dos complexos

2 Para um dado íon metálico, a cor depende do ligante





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*)

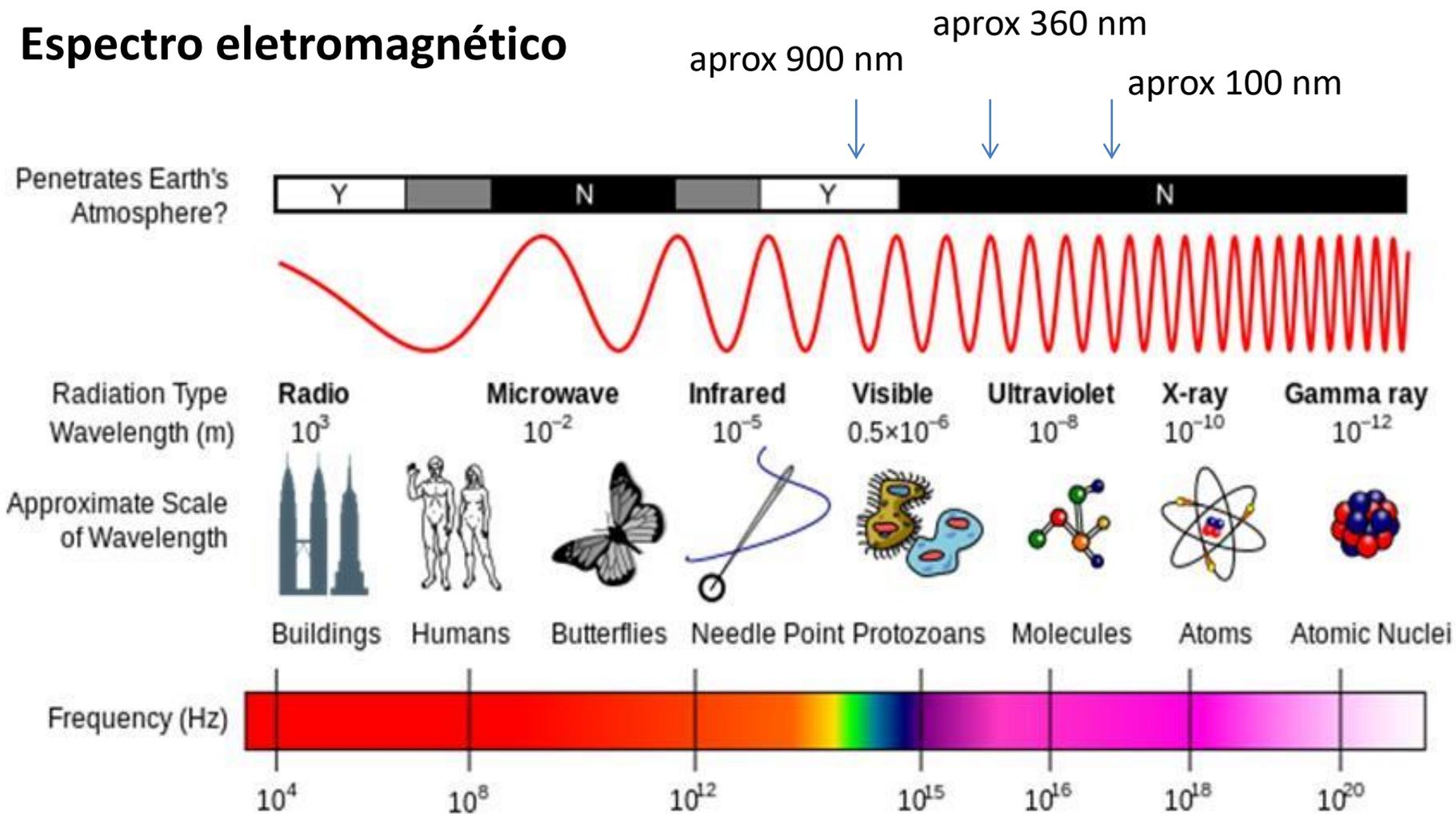
Colour of light <i>absorbed</i>	Approximate wavelength ranges / nm	Corresponding wavenumbers (approximate values) / cm^{-1}	Colour of light <i>transmitted</i> , i.e. complementary colour of the absorbed light
Red	700–620	14 300–16 100	Green
Orange	620–580	16 100–17 200	Blue
Yellow	580–560	17 200–17 900	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:

$$E = h \nu ; \nu = c / \lambda ; \uparrow E = \overset{\text{constante}}{h c} / \lambda \downarrow$$

Onde:

- $c = 299.792.458$ m/s é a velocidade da luz no vácuo
- $h = 6.62606896(33) \times 10^{-34}$ J s = $4.13566733(10) \times 10^{-15}$ 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** das bases de Lewis ao cátion pode gerar **situações onde exista maior ou menor repulsão elétron-elétron** de acordo com a linha de aproximação base-íon metálico

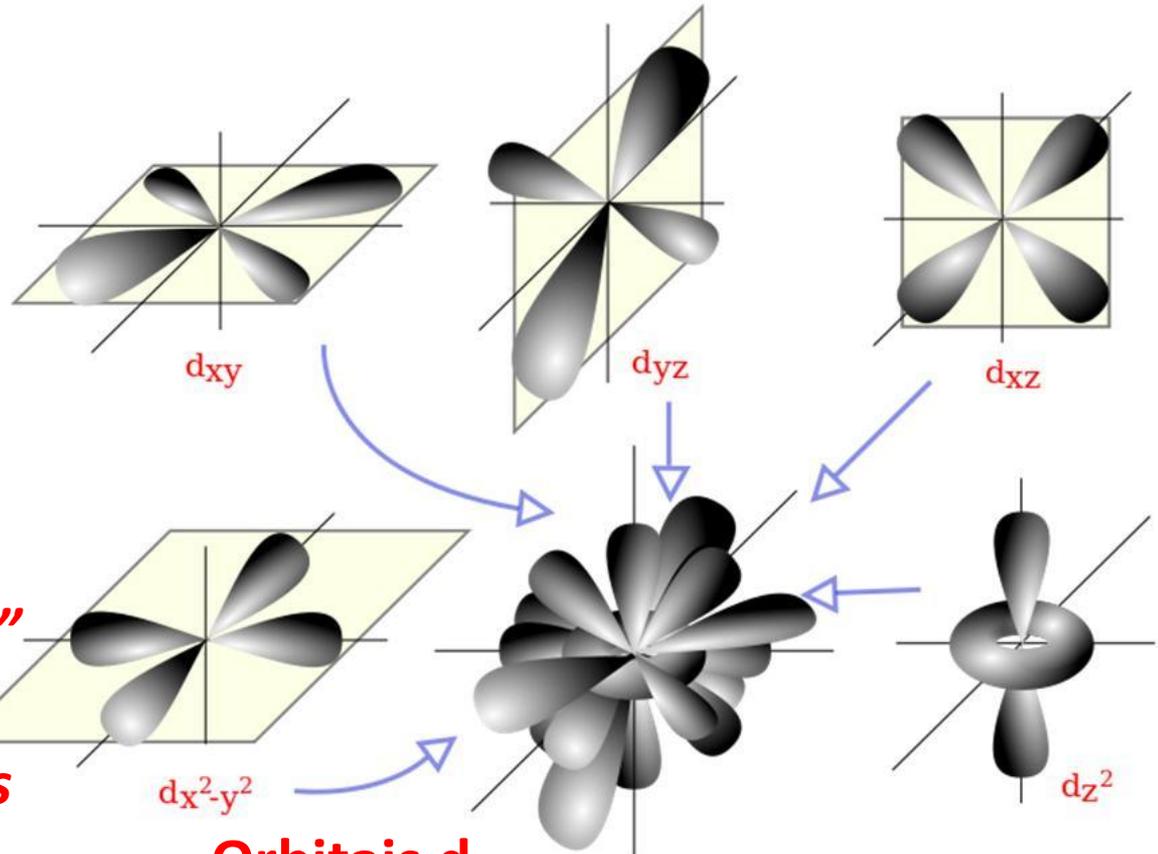
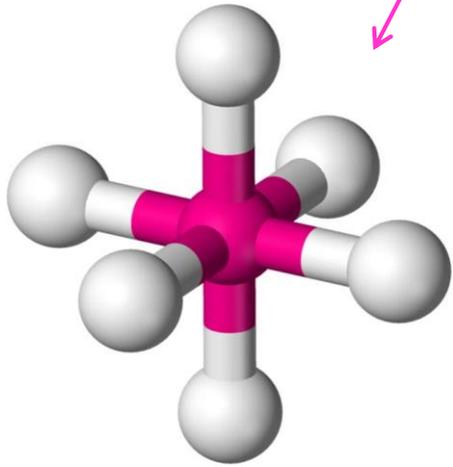
teoria do campo cristalino

>> 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 octaedro (esta configuração proporciona a menor repulsão elétron-elétron entre os 6 ligantes)



Complexos octaédricos

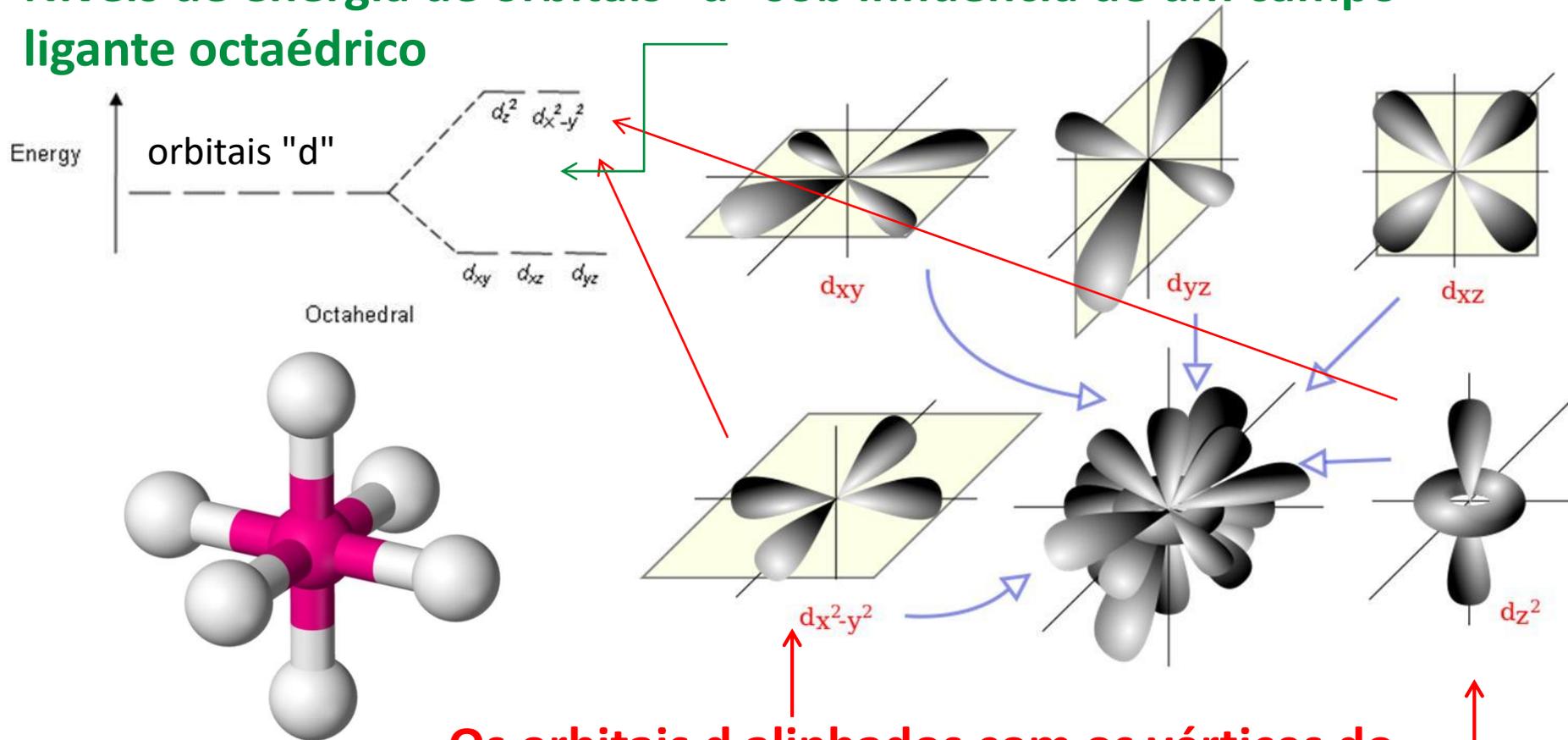
Há alguns orbitais "d" diretamente alinhados com alguns ligantes?

Orbitais d

Teoria do campo cristalino

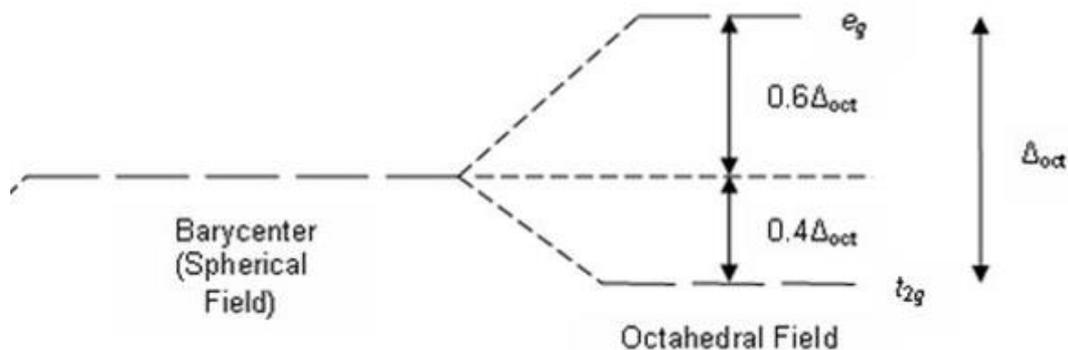
- 1) Uma base de Lewis pode induzir a separação dos níveis de energia dos orbitais "d" em um cátion metálico, onde:
- a) os orbitais do cátion alinhados com os orbitais da base sofrerão maior repulsão elétron-elétron e aparecem com maior energia**
 - b) o inverso corresponde a orbitais de menor energia**

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



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 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ é amarelo, enquanto o $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{I}]^{+1}$ 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:

$$E = h \nu ; \nu = c / \lambda ; \uparrow E = \overset{\text{constante}}{h c} / \lambda \downarrow$$

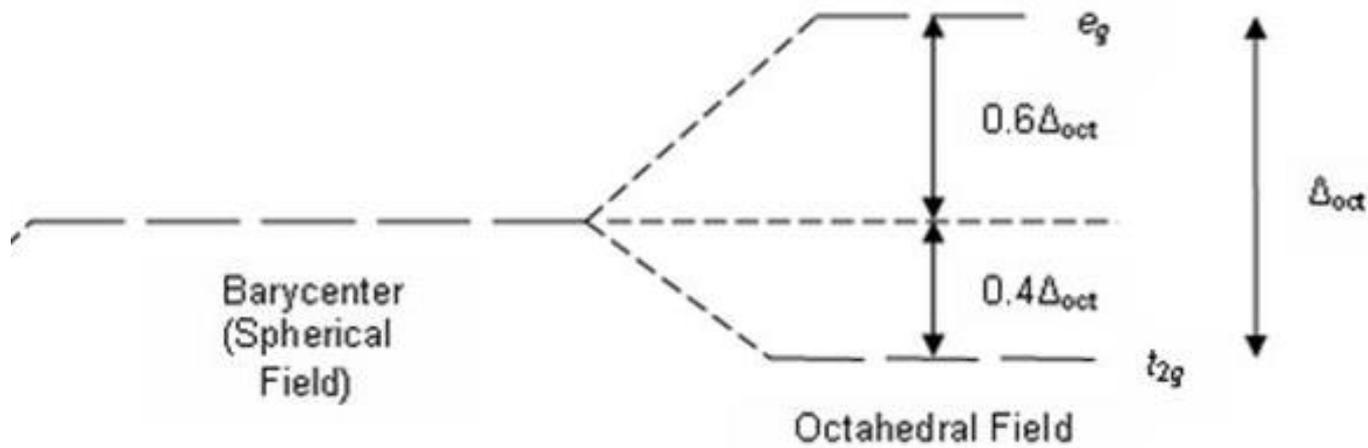
Onde:

- $c = 299.792.458$ m/s é a velocidade da luz no vácuo
- $h = 6.62606896(33) \times 10^{-34}$ J s = $4.13566733(10) \times 10^{-15}$ 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





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
1s²
2s² 2p⁶
3s² 3p⁶ 3d⁷
4s² 4p⁰

Se a carga é 2+ no complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, o cátion envolvido deve ser Co^{2+} . Portanto a configuração eletrônica do Co^{2+} corresponde a d^7

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (6 ligantes) \gg octaédrico

O íon Co^{2+}

Co \gg 27elétrons

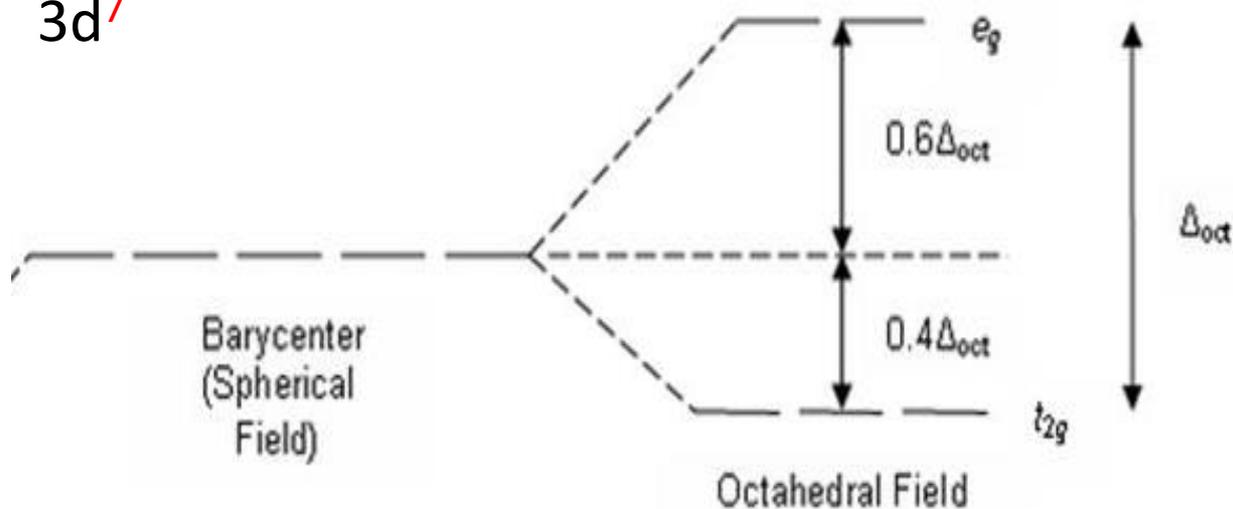
$1s^2$

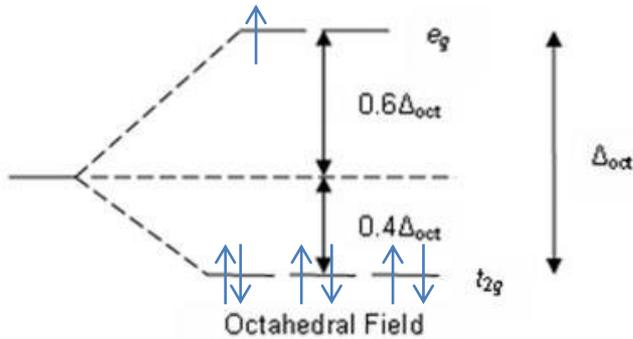
$2s^2$ $2p^6$

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

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

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 $\text{NH}_3 \gg$ deve apresentar a transição de maior energia e menor λ

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