

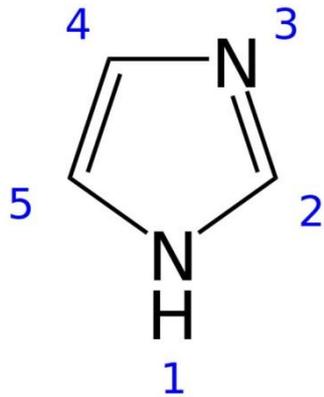
# Íons metálicos em sistemas biológicos

Shriver & Atikins , pag 733-790 (Capítulo 26)

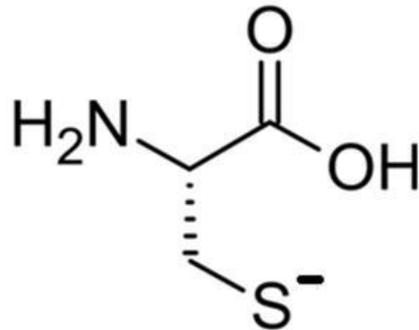
Concentração aproximada de alguns elementos (na forma de íons metálicos) no exterior e interior das células

Elemento	água do mar	plasma sanguíneo	citoplasma
Na	$> 10^{-1}$ ↑	$10^{-1}$	$< 10^{-2}$ ↓
K	$10^{-2}$ ↓	$10^{-3}$	$< 10^{-1}$ ↑
Mg	$> 10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$
Ca	$> 10^{-3}$ ↑	$10^{-3}$	$10^{-7}$ ↓
Fe	$10^{-17}$ ↓ ( $\text{Fe}^{3+}$ )	$10^{-16}$ ( $\text{Fe}^{3+}$ )	$10^{-2}$ ↑ ( $\text{Fe}^{2+}$ )
Zn	$10^{-8}$ ↑	$10^{-9}$	$10^{-11}$ ↓
Cu	$10^{-10}$ ( $\text{Cu}^{2+}$ )	$10^{-12}$	$< 10^{-15}$ ↓ ( $\text{Cu}^{2+}$ )
Mn	$10^{-9}$ ↓		$10^{-6}$ ↑

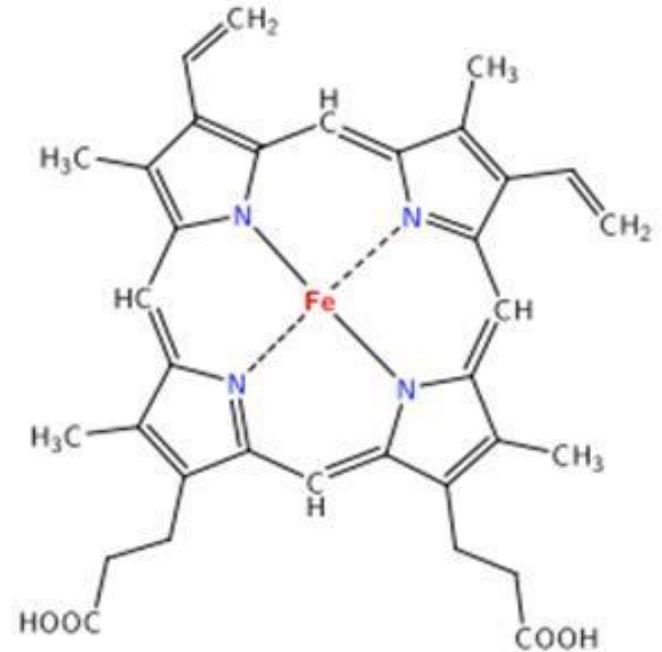
# Sítios biológicos de coordenação de íons metálicos (alguns exemplos)



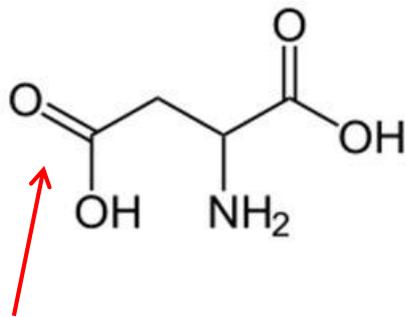
**Imidazol** (no AA Histidina)  
*comumente formando complexos com Cobre*



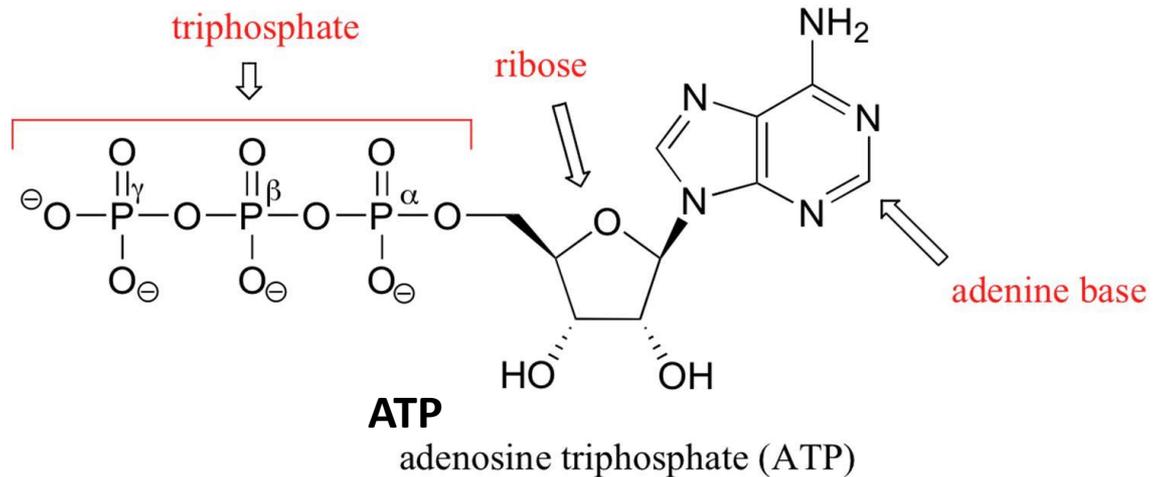
**Cisteína**

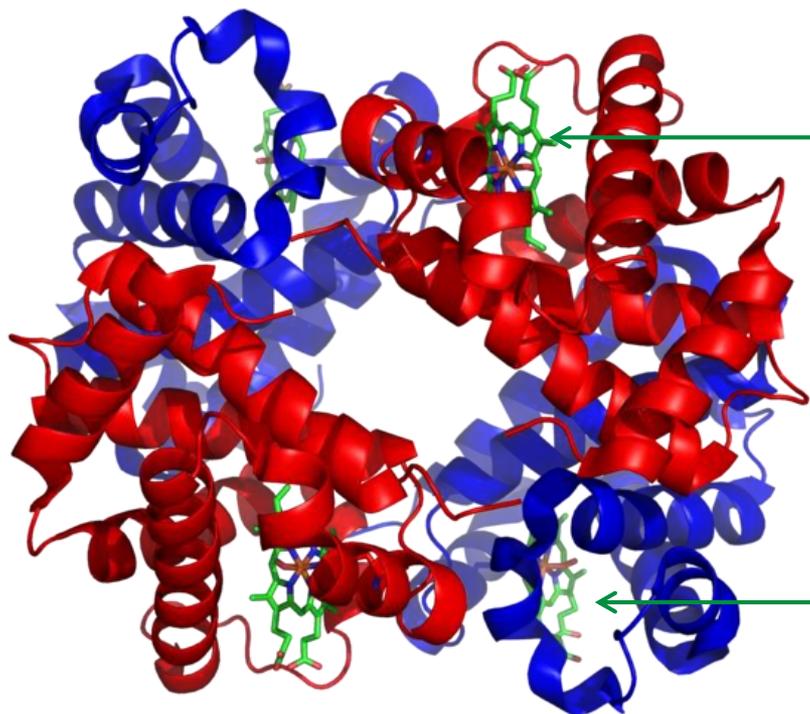


**Porfirina**



**Amino ácidos**  
(função carboxila livre)

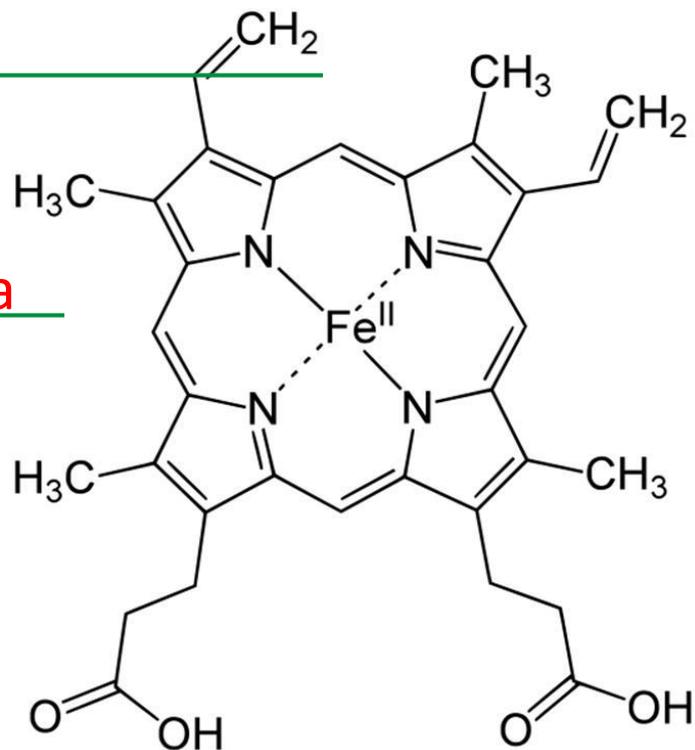




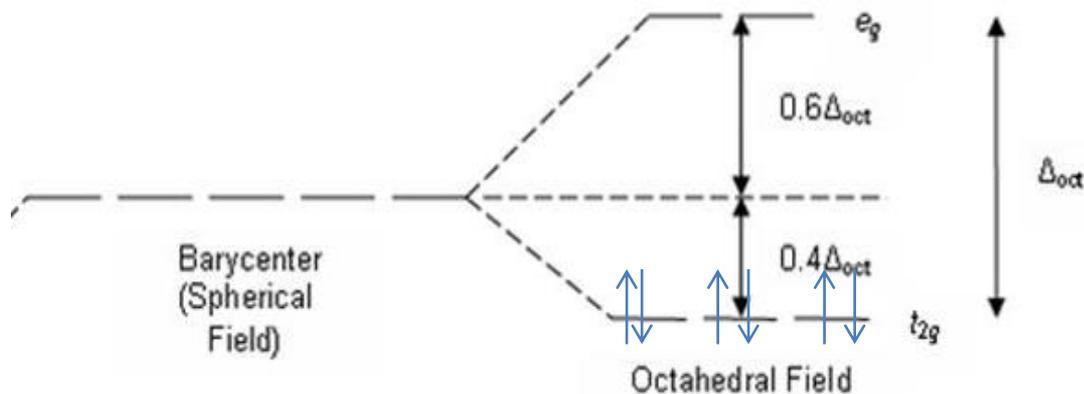
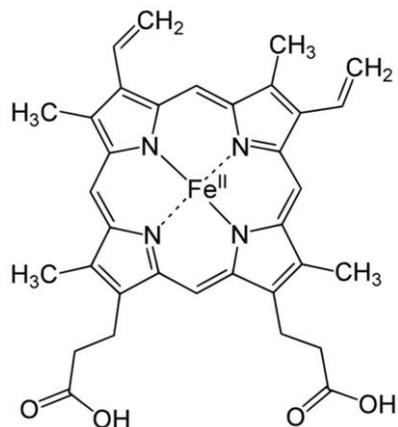
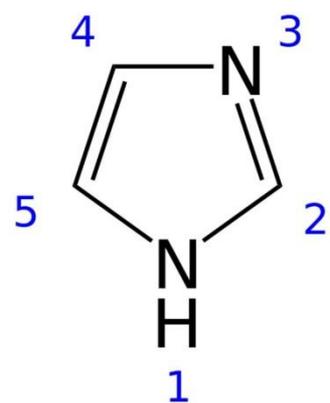
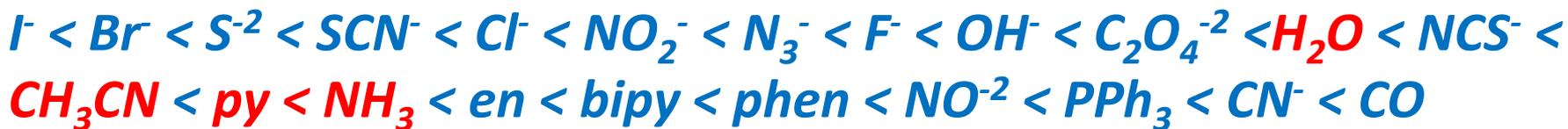
*Pense: porque o íon  $Fe^{2+}$  forma estruturas octaédricas em grande parte dos complexos??*

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

$1s^2$

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

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

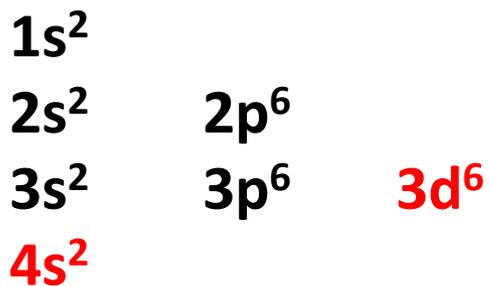
$4s^2$   $4p^0$

Os ligantes usuais em sistemas biológicos induzem  $\Delta_{oct}$  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  $Fe^{2+}$

# Distribuição de elétrons no Fe; Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>

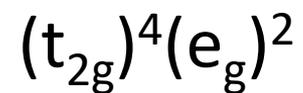
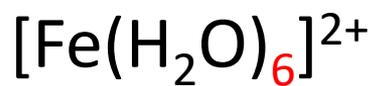
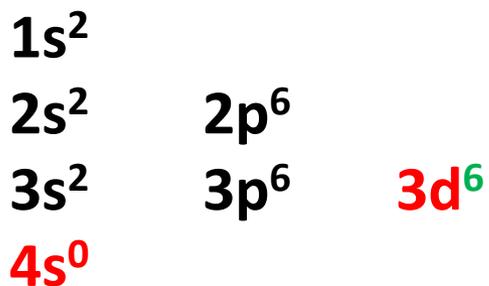
## Fe (26 elétrons):



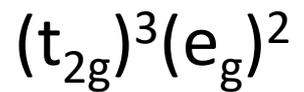
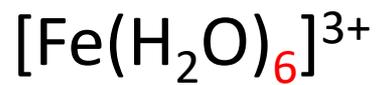
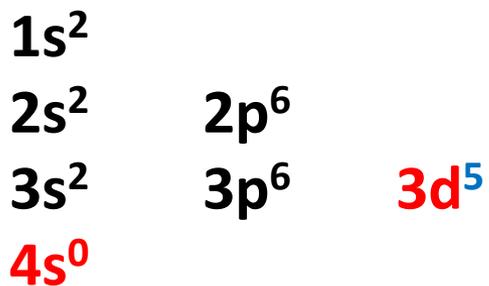
Em solução aquosa, os dois íons geram estruturas octaédricas

*I<sup>-</sup> < Br<sup>-</sup> < S<sup>-2</sup> < SCN<sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup> < NO<sub>2</sub><sup>-</sup> < N<sub>3</sub><sup>-</sup> < F<sup>-</sup> < OH<sup>-</sup> < C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>-2</sup> < H<sub>2</sub>O < NCS<sup>-</sup> < CH<sub>3</sub>CN < py < NH<sub>3</sub> < en < bipy < phen < NO<sup>-2</sup> < PPh<sub>3</sub> < CN<sup>-</sup> < CO*

## Fe<sup>2+</sup> (24 elétrons):

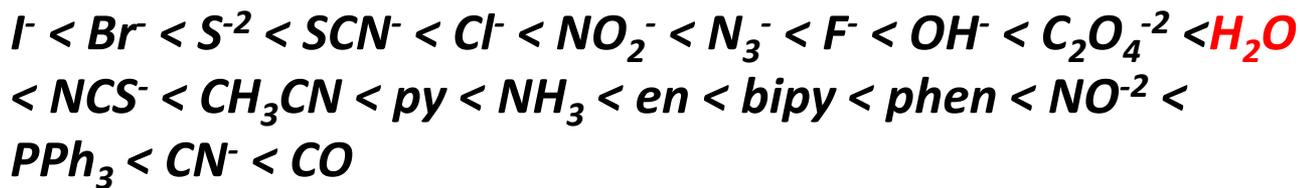


## Fe<sup>3+</sup> (23 elétrons):

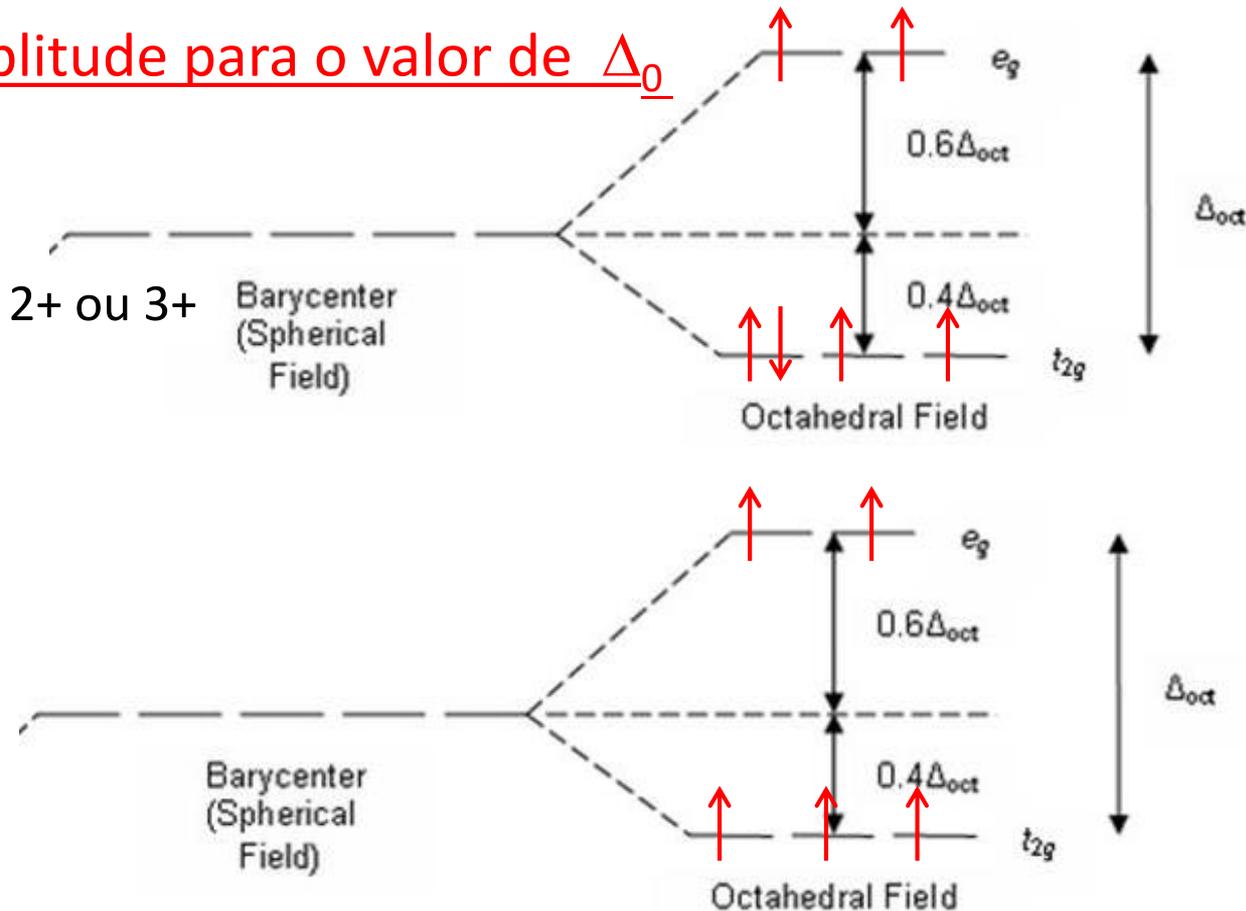
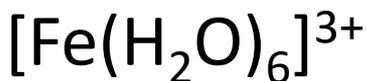
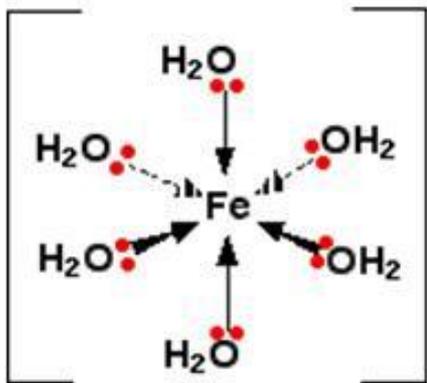
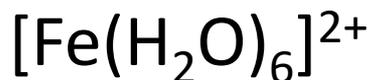


# Em solução aquosa, os dois íons geram estruturas octaédricas

*existe confirmação experimental*



$H_2O \gg$  baixa amplitude para o valor de  $\Delta_0$



**Pense:** O que é mais estável ( $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ ) em um ambiente com  $\text{O}_2$  abundante – lembre dos **Potenciais padrão de redução**



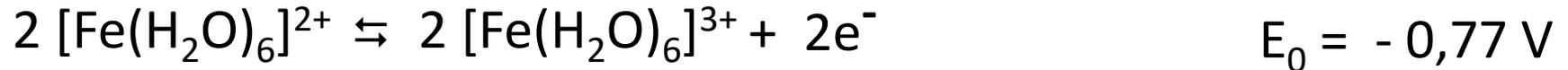
**LEMBRE>>**  $E_0$  se refere ao potencial padrão de redução (em relação ao  $\text{H}_2$ )



**PENSE>>** O íon  $\text{Fe}^{2+}$  é estável em um ambiente que possui  $\text{O}_2$  (dissolvido ou no ar) ?



>> A oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  é espontânea:

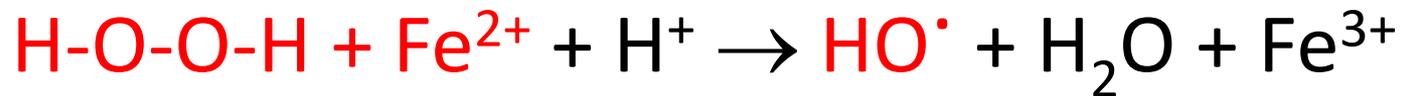
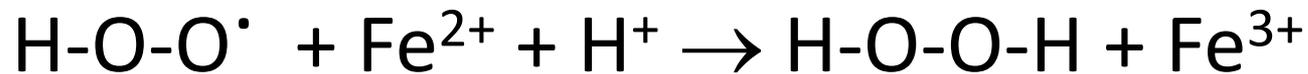
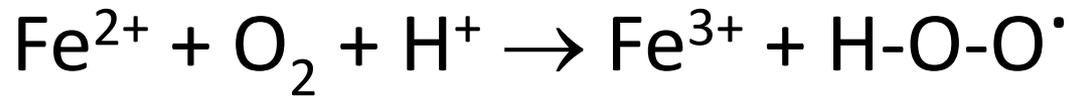


---

$$\Delta E = + 0,46 \text{ V}$$

Lembre, a redução do  $\text{O}_2$  ocorre facilmente, pois o  $\text{O}_2$ , com 2 elétrons desemparelhados está apto a receber 2 novos elétrons

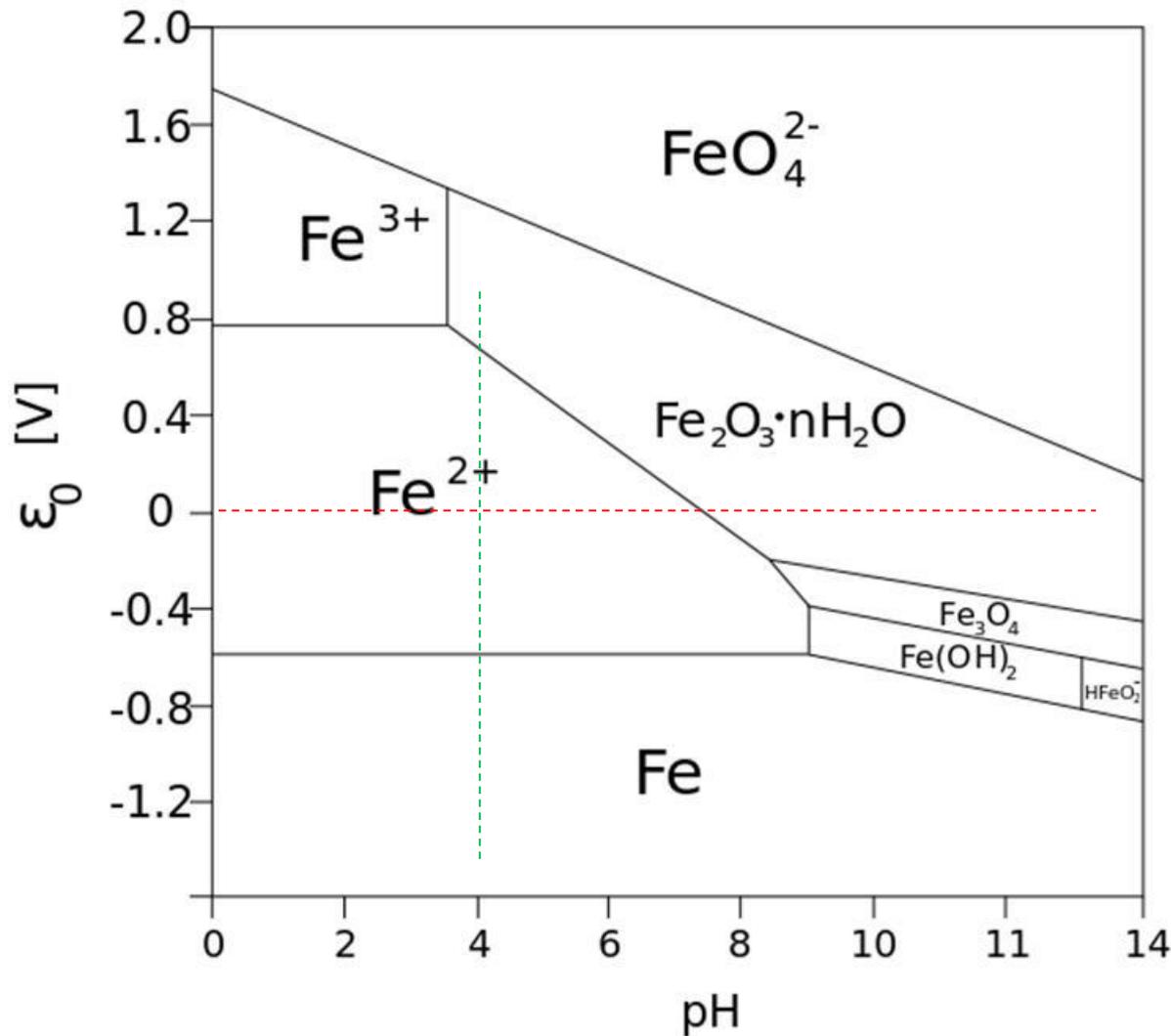
Durante a oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$  em meio aquoso, ocorre a formação de vários intermediários que são muito importantes em sistemas biológicos



Na prática, a oxidação em meio ácido é lenta, mas se o pH é elevado, há um momento em que o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hidratado precipita (note que se trata de  $\text{Fe}^{3+}$ ) e a redução ocorre mais rapidamente

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \gg$  mais ***simplificadamente podemos pensar que se forma  $\text{Fe}(\text{OH})_3$***

Diagrama de Pourbaix ( Diferentes espécies de Fe em função do pH da solução aquosa e do potencial padrão de redução)

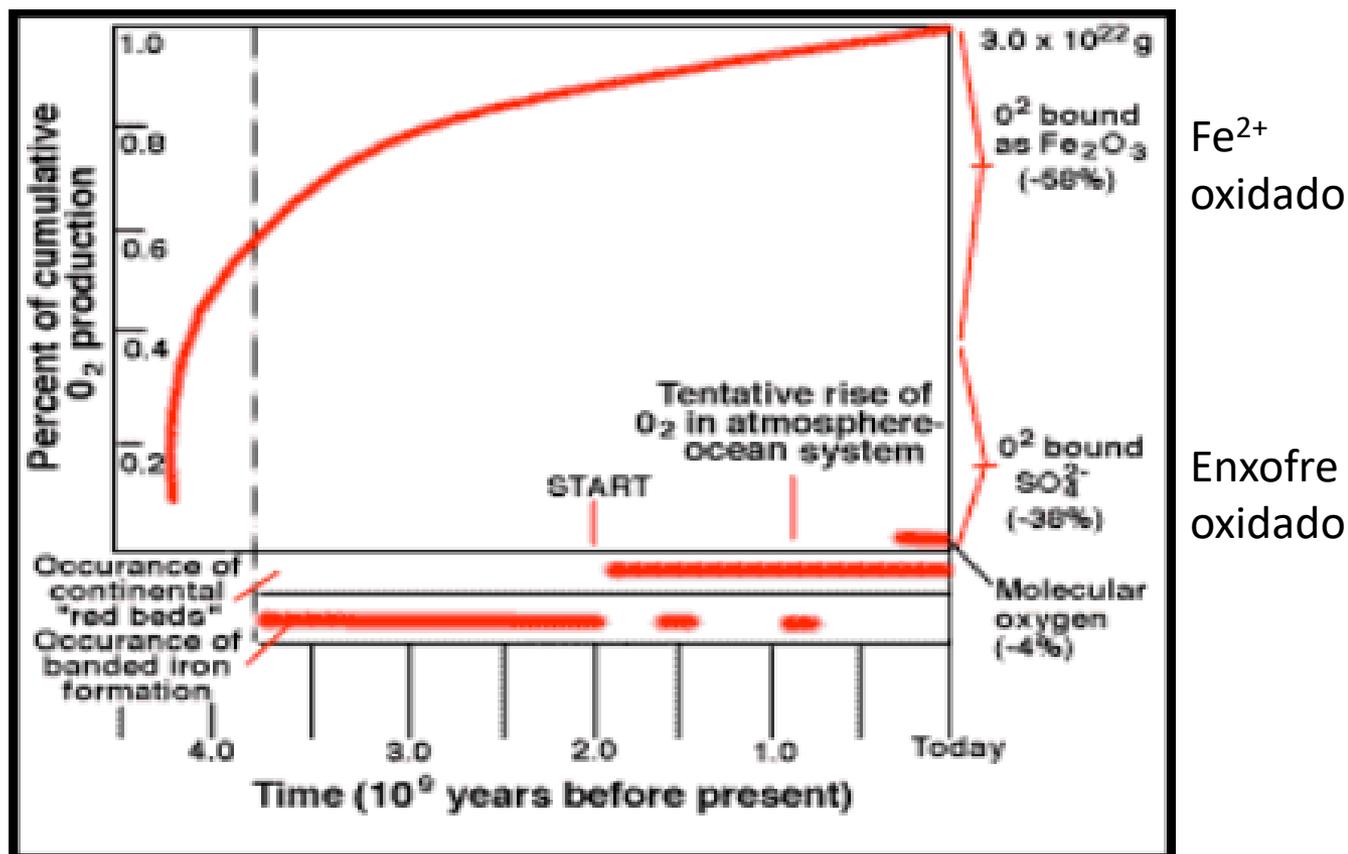


Há muito tempo não havia  $O_2$  abundante na atmosfera

A maioria do Ferro estava disponível como  $Fe^{2+}$  que é relativamente solúvel em pH 7,0

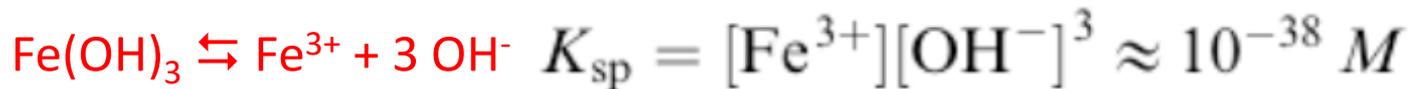
Cianobactérias fizeram fotossíntese, levando ao acúmulo de  $O_2$  na atmosfera e o  $Fe^{2+}$  disponível foi sendo progressivamente oxidado

Evolução da  
disponibilidade  
de  $O_2$  no  
planeta Terra



Hoje, um grande **problema dos seres vivos é obter íons Ferro** para suas vias metabólicas, devido a baixa solubilidade do  $\text{Fe}^{3+}$  em pH 7,0

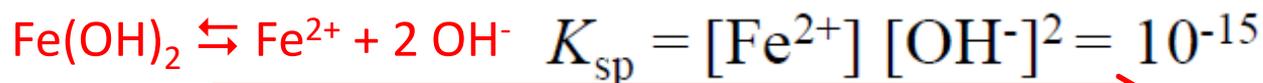
$\text{Fe}^{2+}$  is much more soluble than  $\text{Fe}^{3+}$  in water at pH 7



$$[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-38} / [\text{OH}^-]^3$$

$$\text{At pH 7.0, } [\text{Fe}^{3+}] = 10^{-38} / (10^{-7})^3 = 10^{-17} \text{ M}$$

By contrast, for  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ :



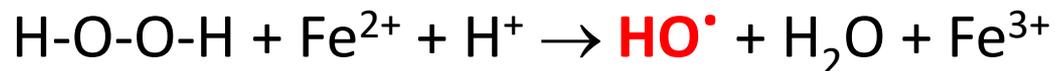
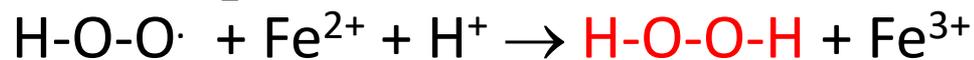
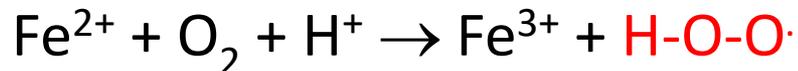
$$\text{At pH 7.0, } [\text{Fe}^{2+}] = 0.08 \text{ M}$$

<b>Elemento</b>	<b>água do mar</b>	<b>plasma sanguíneo</b>	<b>citoplasma</b>
Na	$> 10^{-1}$ ↑	$10^{-1}$	$< 10^{-2}$ ↓
K	$10^{-2}$ ↓	$10^{-3}$	$< 10^{-1}$ ↑
Mg	$> 10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$
Ca	$> 10^{-3}$ ↑	$10^{-3}$	$10^{-7}$ ↓
<b>Fe</b>	<b><math>10^{-17}</math> ↓ (Fe<sup>3+</sup>)</b>	<b><math>10^{-16}</math> (Fe<sup>3+</sup>)</b>	<b><math>10^{-2}</math> ↑ (Fe<sup>2+</sup>)</b>
Zn	$10^{-8}$ ↑	$10^{-9}$	$10^{-11}$ ↓
Cu	$10^{-10}$ (Cu <sup>2+</sup> )	$10^{-12}$	$< 10^{-15}$ ↓ (Cu <sup>2+</sup> )
Mn	$10^{-9}$ ↓		$10^{-6}$ ↑

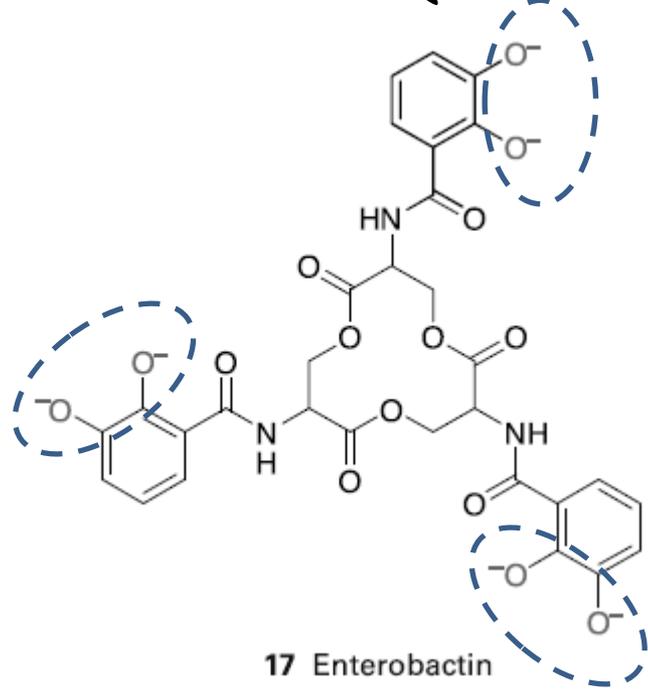
# Algumas questões importantes sobre os íons Ferro em sistemas biológicos

1. Como os íons abundantes  $\text{Fe}^{3+}$  que ocorrem na forma insolúvel são transportados para o interior das células? >> Quelantes eficientes: por exemplo >> SIDERÓFOROS
2. Controle dos estados de oxidação ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) >> muitos sistemas celulares apresentam ação redox
3. Acidificação pode solucionar parte do problema de solubilidade de  $\text{Fe}^{3+}$ , pois  $\text{Fe}^{3+}$  é significativamente mais solúvel em pH baixo >> produção de ácidos orgânicos como cítrico e oxálico

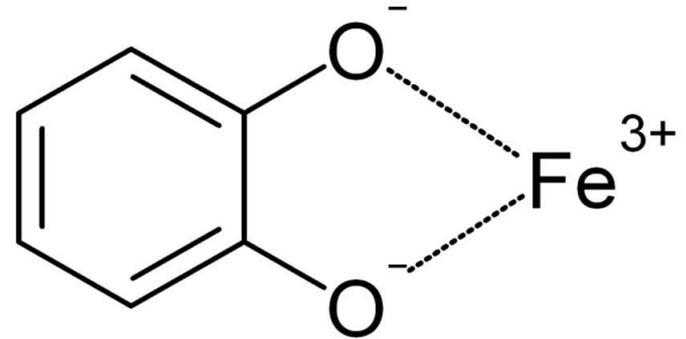
***Lembre>>  $\text{Fe}^{2+}$  pode ser muito tóxico para as células***



Sideróforos >> Quelantes eficientes de íons  $\text{Fe}^{3+}$



Enterobactina



Sideróforo do tipo catecolato:

Os prótons fenólicos estão ionizados e formam uma estrutura Octaédrica



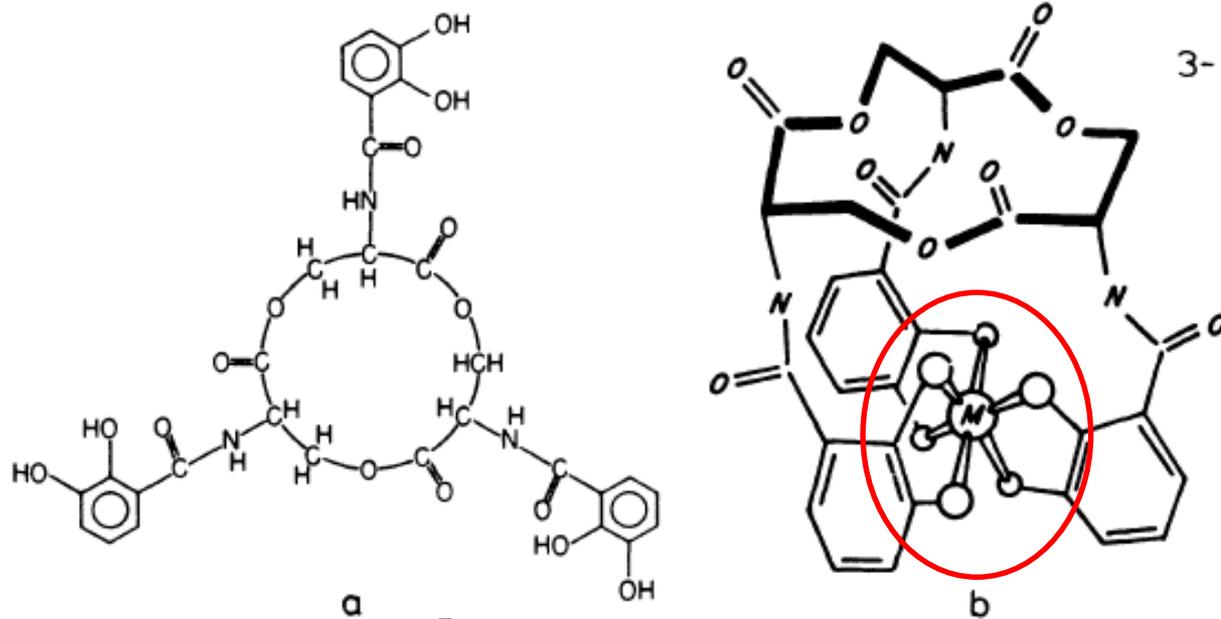
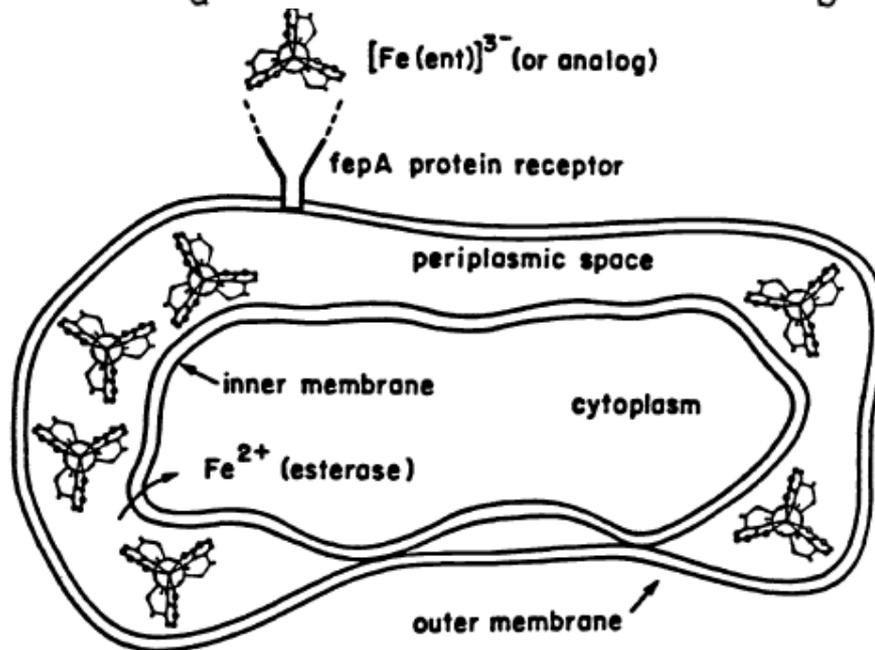


Fig. 1. Structures of  
 a) enterobactin and  
 b) ferric enterobactin.



No interior da célula, o  $Fe^{3+}$  pode ser reduzido (ação de redutases) e a afinidade de  $Fe^{2+}$  pela enterobactina é muito menor, além de  $Fe^{2+}$  ser mais solúvel em sistemas aquosos

Fig. 2. Schematic representation of iron uptake in *E. coli*.