

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)

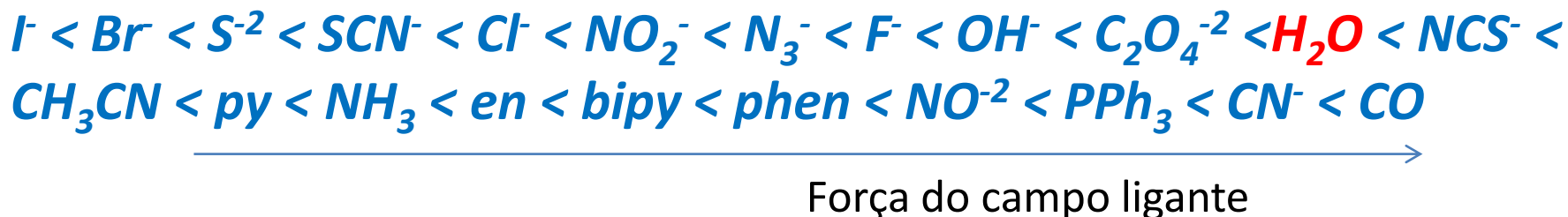
Capítulo 16 do livro Atkins (Princípios de Química):
Estrutura eletrônica dos complexos
>> exercícios 16.45-16.51; 16.53-16.56; 16.61

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)



Complexos

- a) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$
- b) $[NiCl_4]^{2-}$ (tetraédrico)
- c) $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$
- d) $[Fe(CN)_6]^{3-}$

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, portanto deve ser octaédrico

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

Co >> 27 elétrons

$1s^2$

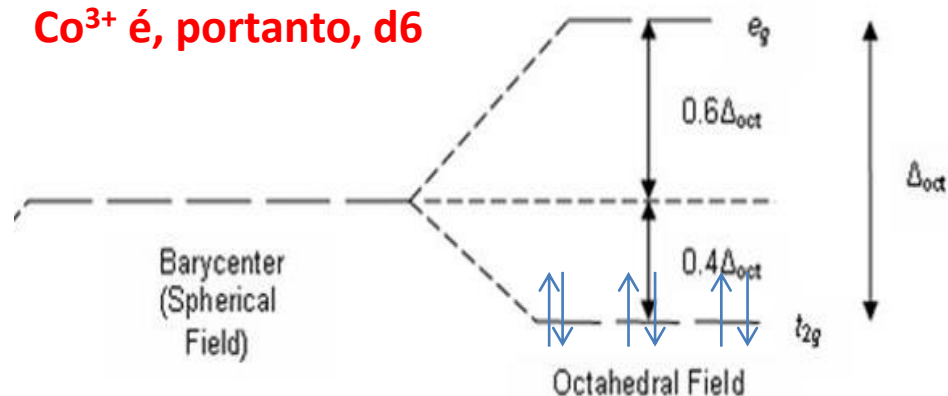
$2s^2$ $2p^6$

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

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

NH₃ 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

Co^{3+} é, portanto, d^6



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) >> $\text{Ni}^{2+} = d^8 4s^0$

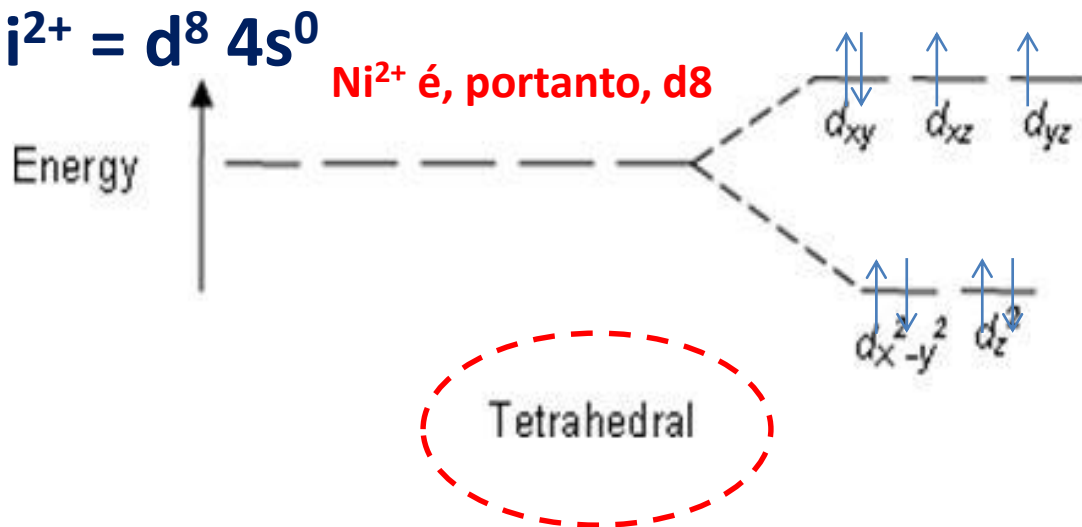
Ni >> 28 elétrons

$1s^2$

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

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

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



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, portanto deve ser octaédrico

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

Fe >> 26 elétrons

$1s^2$

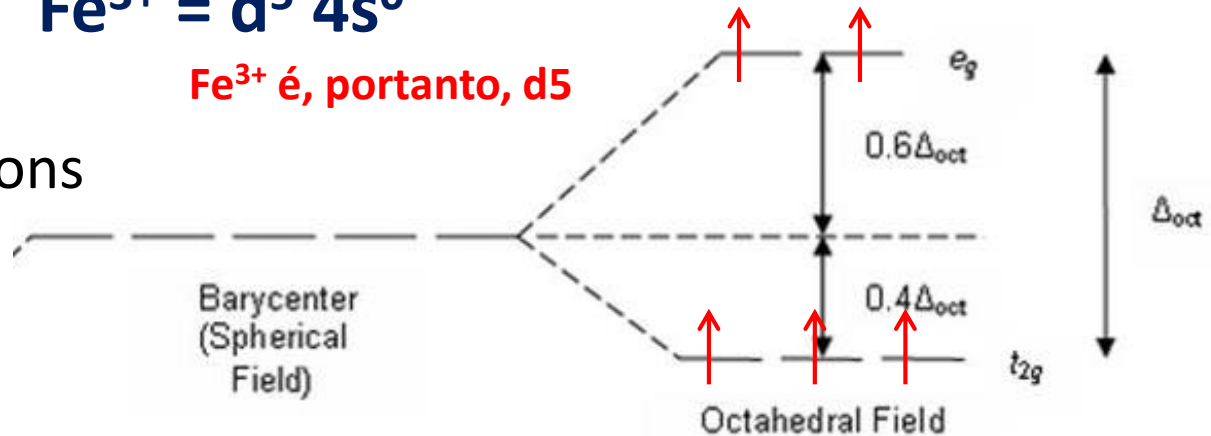
$2s^2$ $2p^6$

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

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

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

Fe^{3+} é, portanto, d^5



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

Requer confirmação experimental (paramagnetismo), problema, pois Fe^{3+} é insolúvel em água, requer pH ácido para dissolvermas, na série espectroquímica, a posição da água costuma ser o limite para campo fraco

d) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

Seis ligantes, portando deve ser octaédrico

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

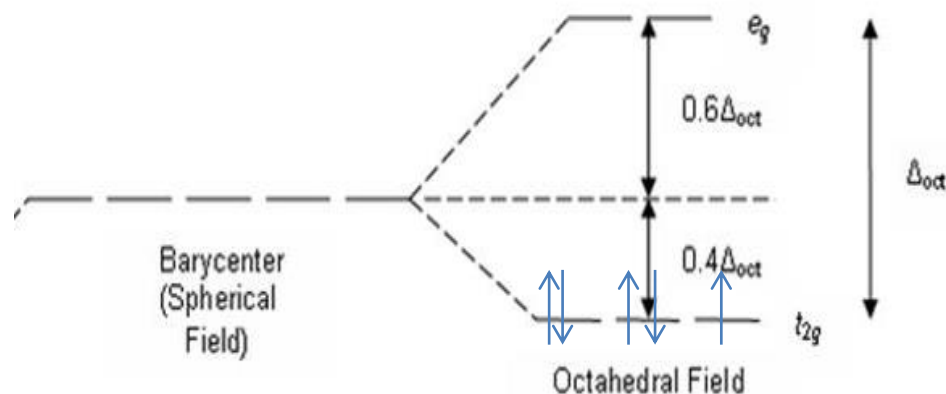
Fe >> 26 elétrons

$1s^2$

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

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

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

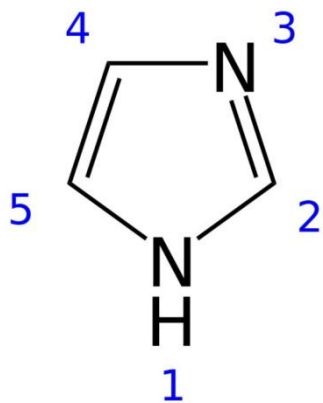


CN^- é um ligante com campo mais forte do que a água. É provável que o Delta Octaédrico seja grande o suficiente para forçar o emparelhamento de elétrons

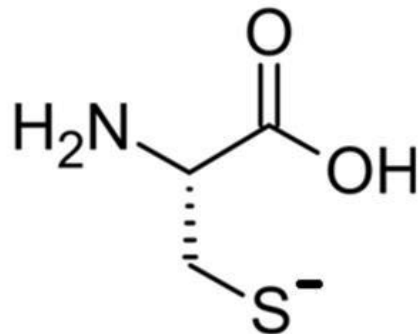
Quando a força do campo ligante é grande o suficiente para que ocorra emparelhamento preferencial de elétrons?

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

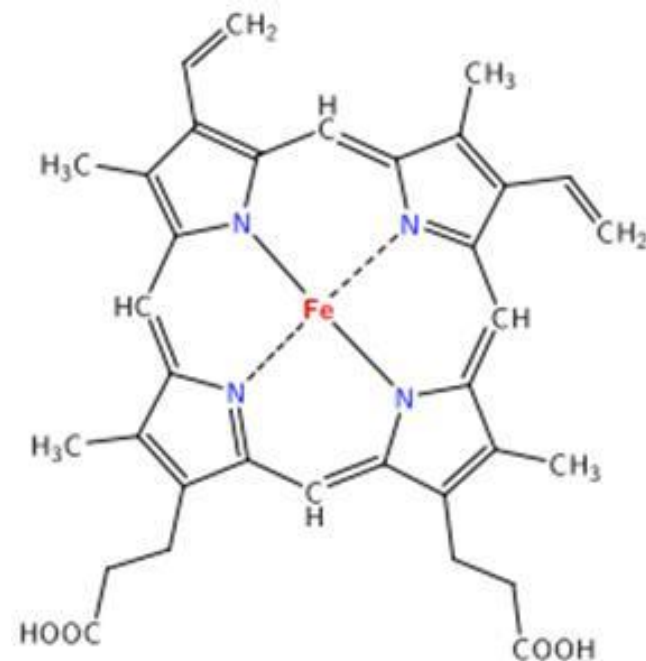
Sítios biológicos de coordenação de íons metálicos (alguns exemplos)



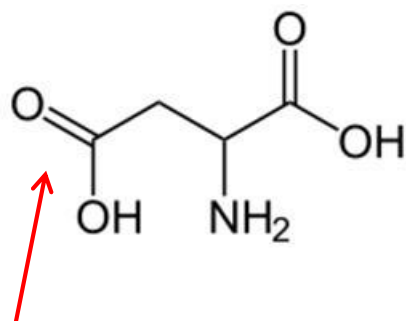
Imidazol (no AA Histidina)
*comumente formando
complexos com Cobre*



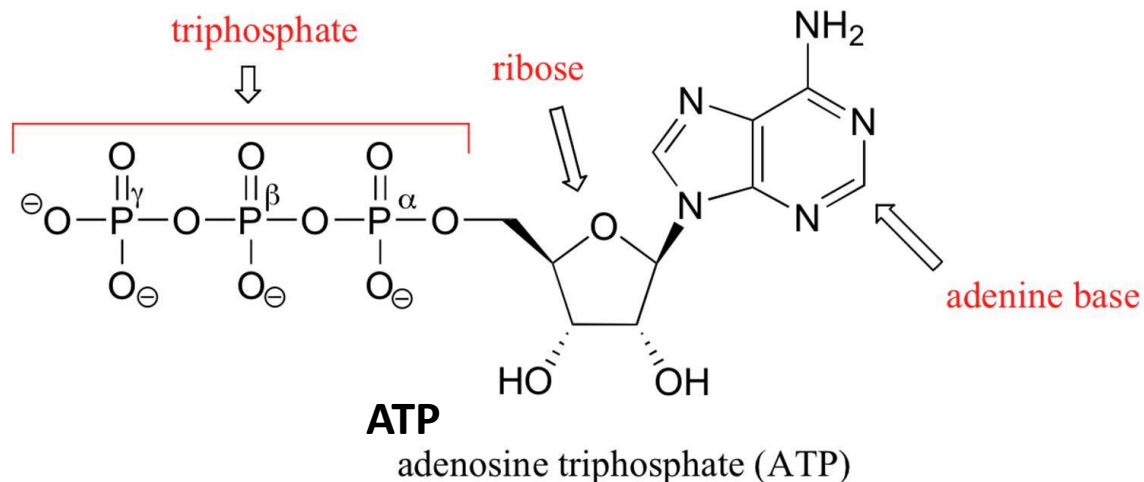
Cisteína



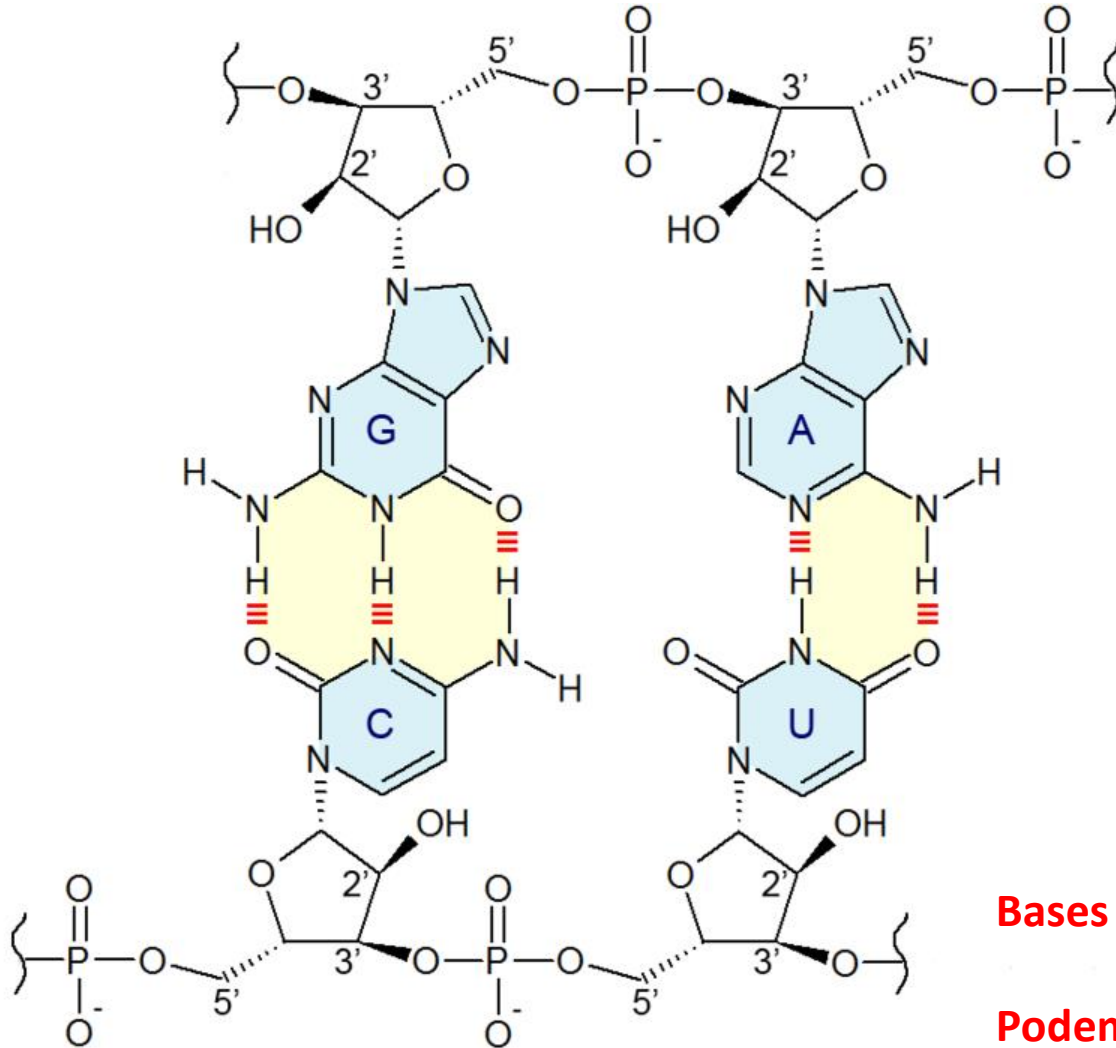
Porfirina



Amino ácidos
(função carboxila livre na
forma de carboxilato)



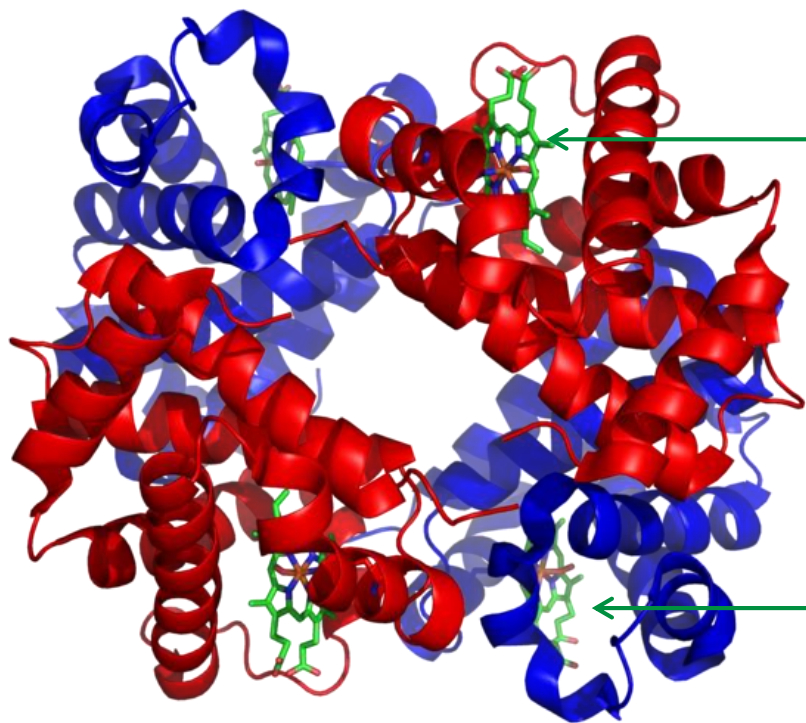
ATP
adenosine triphosphate (ATP)



Bases nitrogenadas do DNA

Podem coordenar com íons metálicos

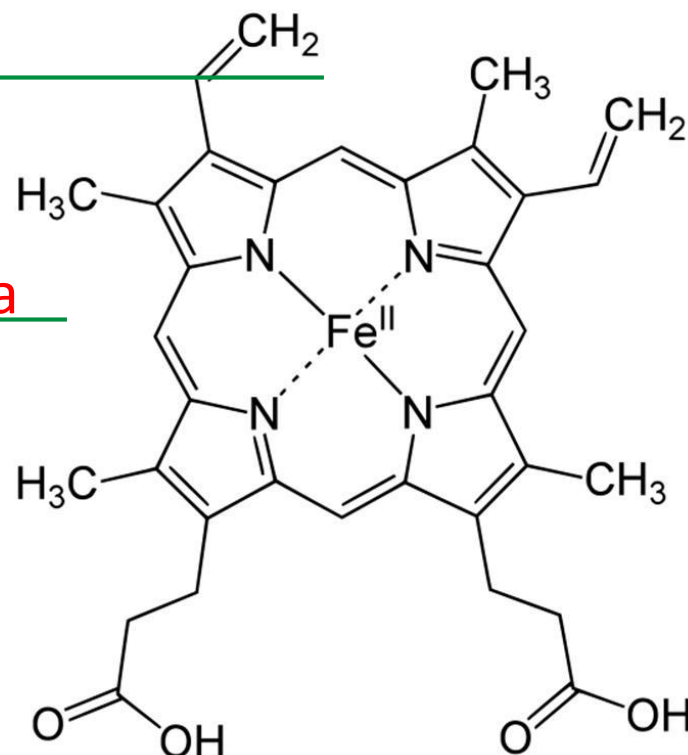
>> Os íons em questão podem ser tóxicos



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

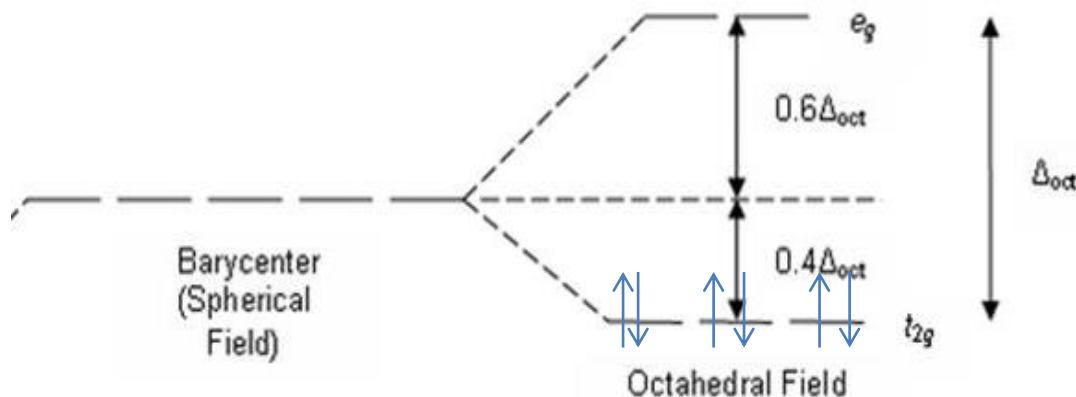
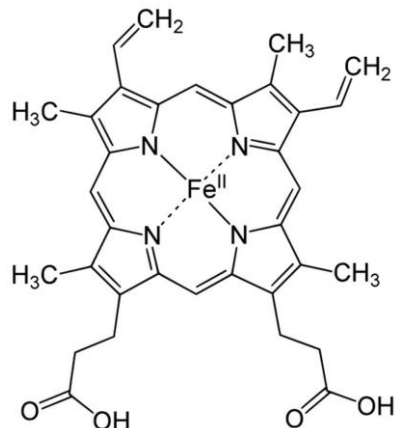
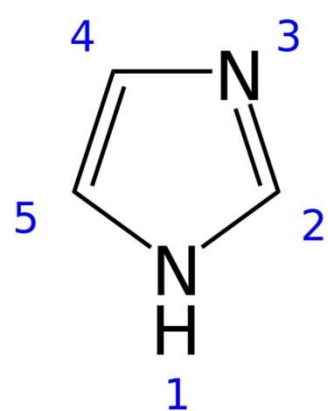
Por exemplo, na hemoglobina, a estrutura octaédrica do cátion Fe é determinante para o transporte de O_2 em muitos organismos

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

$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_2^- < N_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- < CH_3CN < py < NH_3 < en < bipy < phen < NO^- < PPh_3 < CN^- < CO$



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 $6 \times \Delta_{oct}$, visto que são 6 elétrons d no Fe^{2+}

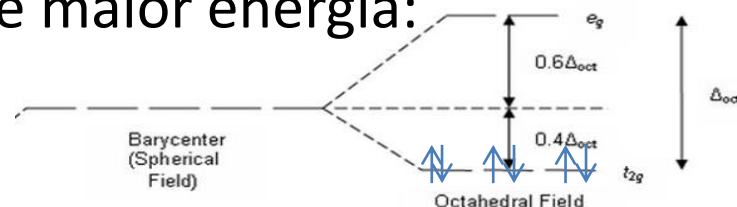
Calculando a **energia de estabilização do Fe^{2+}** pela existência do campo cristalino:

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

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

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

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



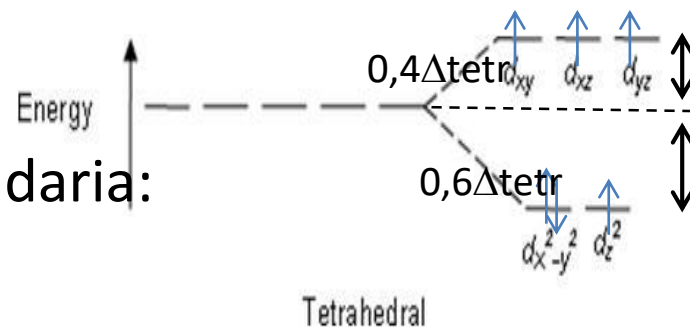
>> e se fosse tetraédrico.....

6 elétrons "d" em uma estrutura tetraédrica daria:

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

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

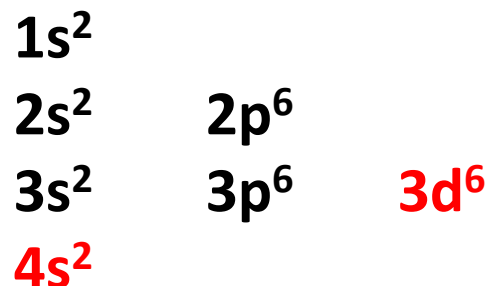
$$\text{Estabilização} = 0,6 \Delta_{\text{tetraédrico}} - 1 \times \text{energia para emparelhamento de elétrons}$$



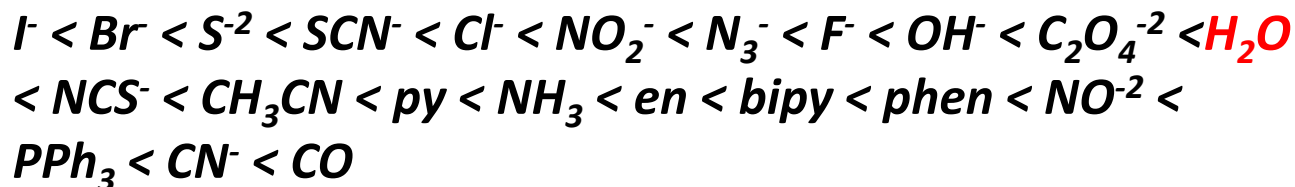
$$\Delta_{\text{tetraédrico}} \approx 4/9 \Delta_{\text{octaédrico}}$$

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

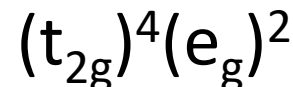
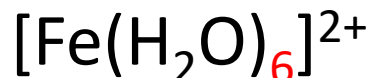
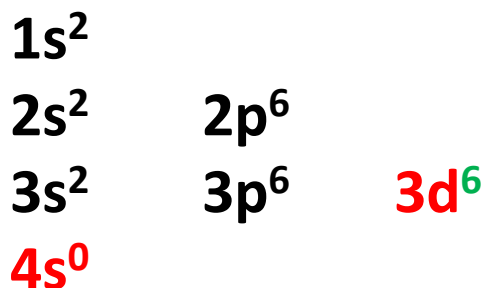
Fe (26 elétrons):



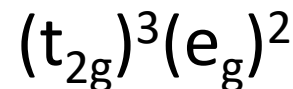
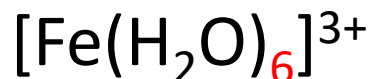
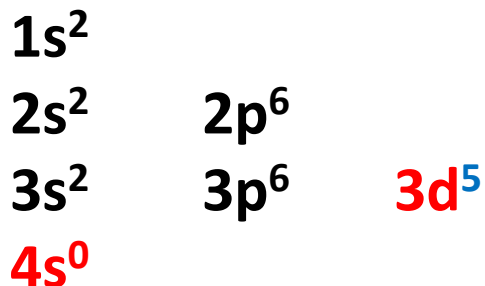
Em solução aquosa, os dois íons geram **estruturas octaédricas** (*com spin alto*)



Fe²⁺ (24 elétrons):



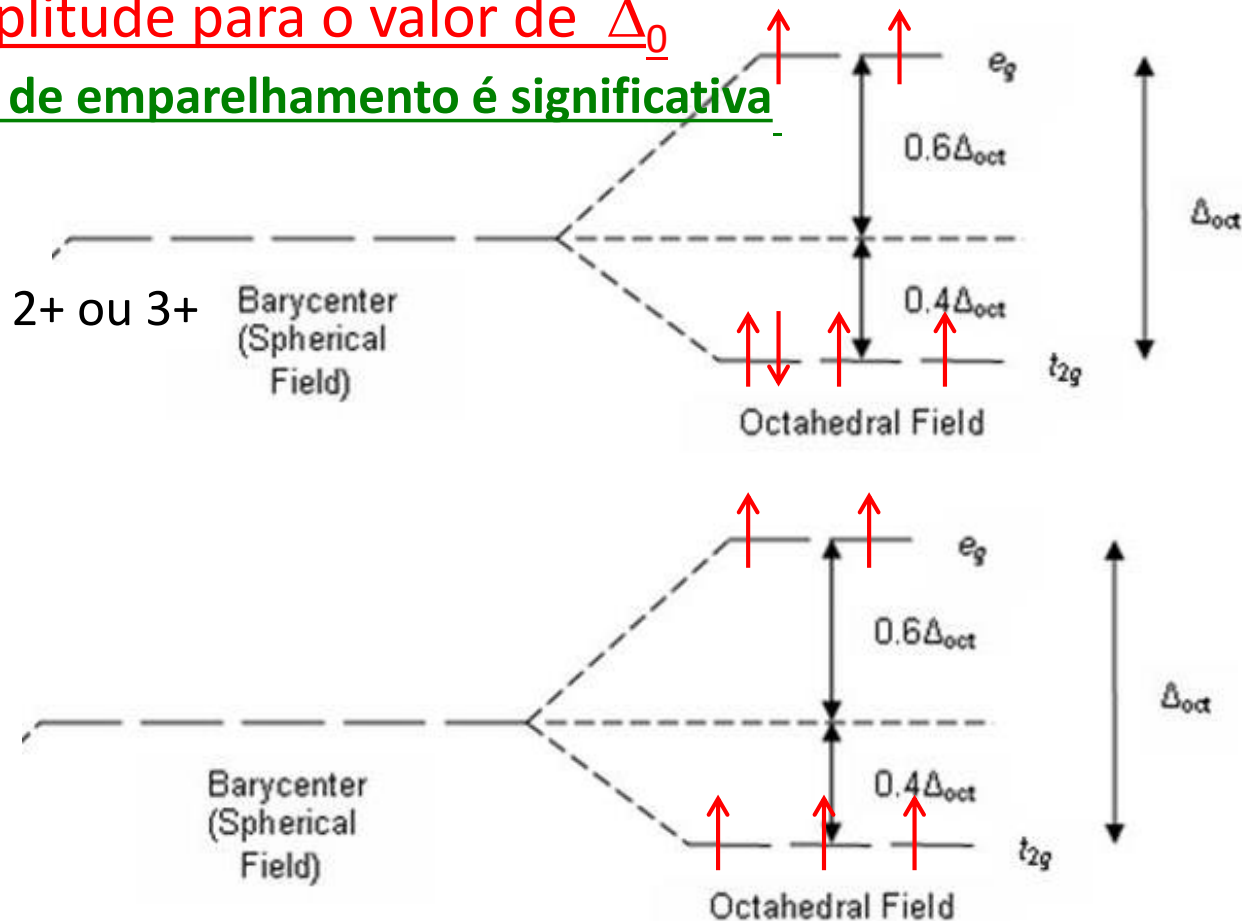
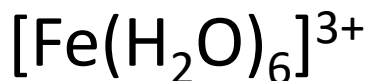
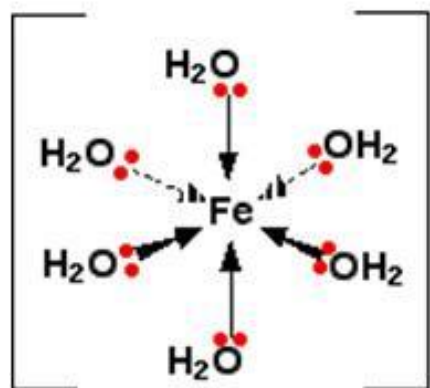
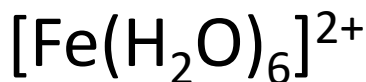
Fe³⁺ (23 elétrons):



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?