

+ Exercícios relevantes em química bioinorgânica

Capítulo 16 do livro Atkins (Princípios de Química):

Estrutura eletrônica dos complexos

>> exercícios 16.45-16.51; 16.53-16.56; 16.61

Capítulo 19 do livro Shriver e Atkins (Química Inorgânica):

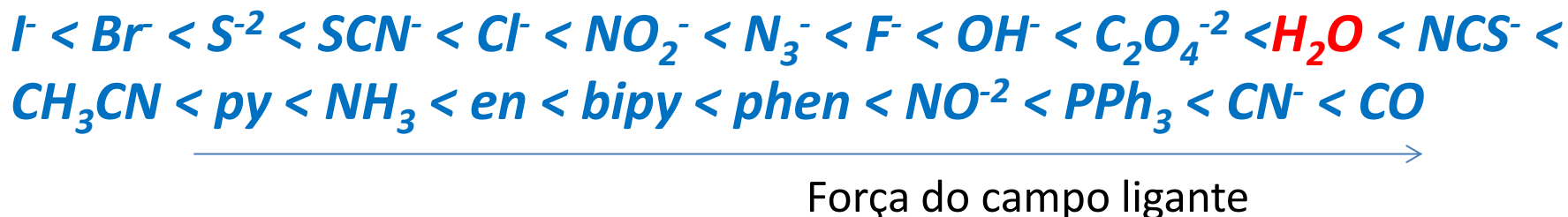
complexos dos metais do bloco "d" >> exercícios 19.1a;
19.1b; 19.1c; 19.1f 19.4; 19.19; 19.23 (como projeto)

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)

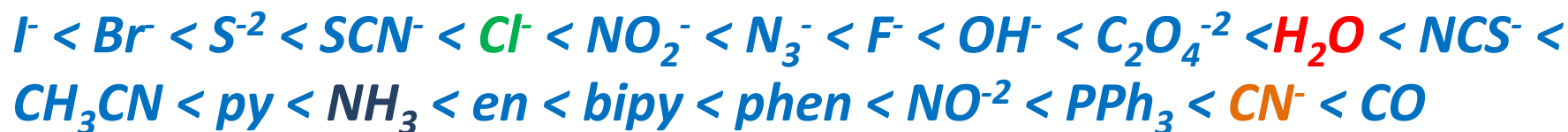


Complexos

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

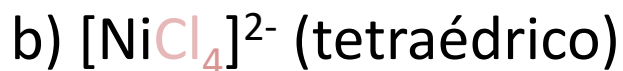
Quando a força do campo ligante é grande o suficiente para que ocorra emparelhamento preferencial de elétrons?

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



Força do campo ligante →

Complexos





Seis ligantes, portanto deve ser octaédrico

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

Co >> 27 elétrons

$1s^2$

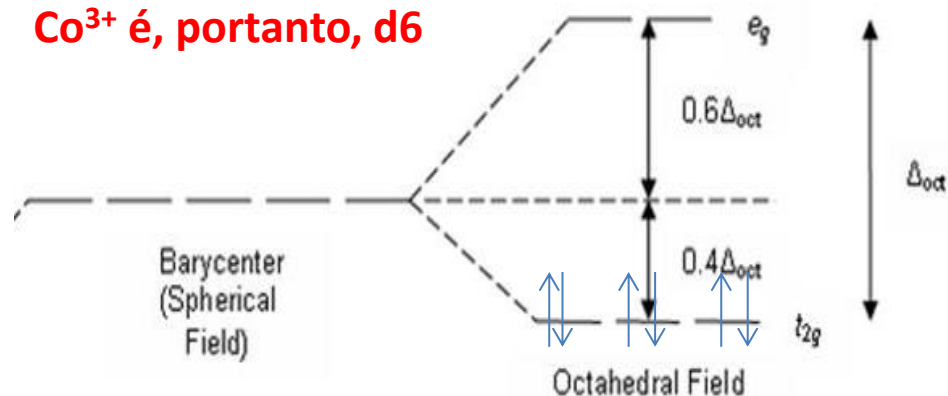
$2s^2$ $2p^6$

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

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

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, portando deve ser **tetraédrico**

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

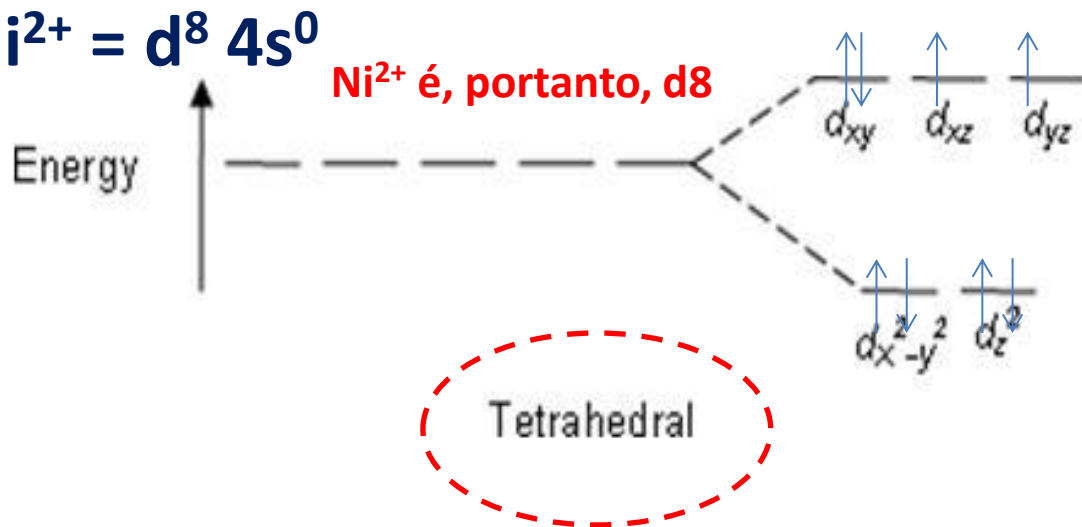
Ni >> 28 elétrons

$1s^2$

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

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

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



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

$1s^2$

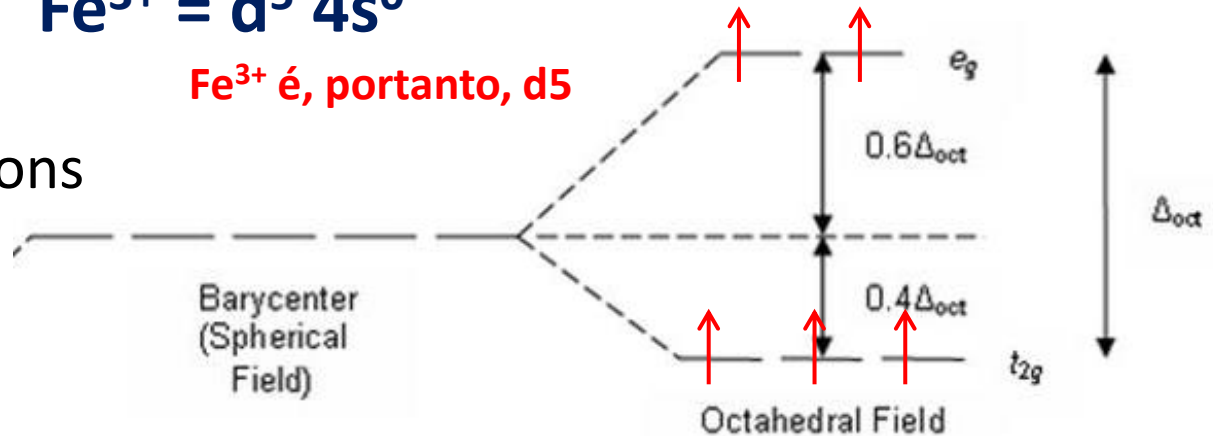
$2s^2$ $2p^6$

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

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

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 dissolver, mas, 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) >> $\text{Fe}^{3+} = d^5 4s^0$

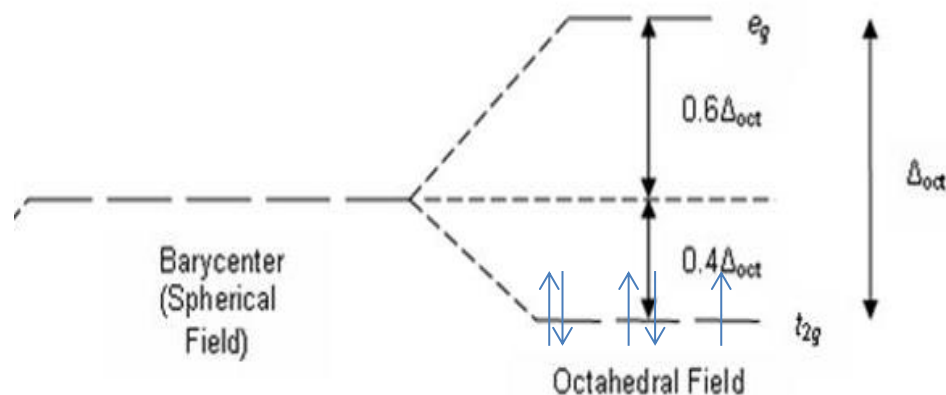
Fe >> 26 elétrons

$1s^2$

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

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

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

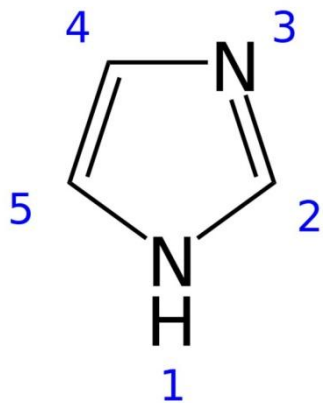


CN^- é um ligante com campo mais forte do que a água. É provável que o Delta Octaédrico seja grande o suficiente para forçar o emparelhamento de elétrons

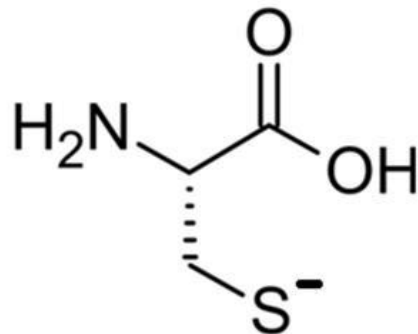
Quando a força do campo ligante é grande o suficiente para que ocorra emparelhamento preferencial de elétrons?

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

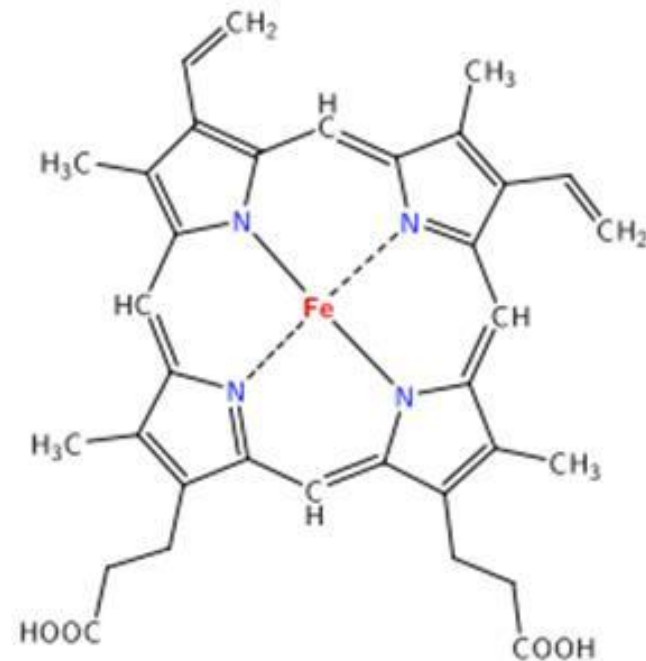
Sítios biológicos de coordenação de íons metálicos (alguns exemplos)



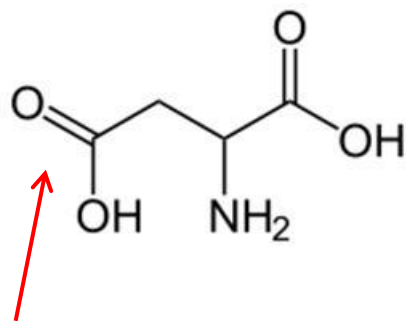
Imidazol (no AA Histidina)
*comumente formando
complexos com Cobre*



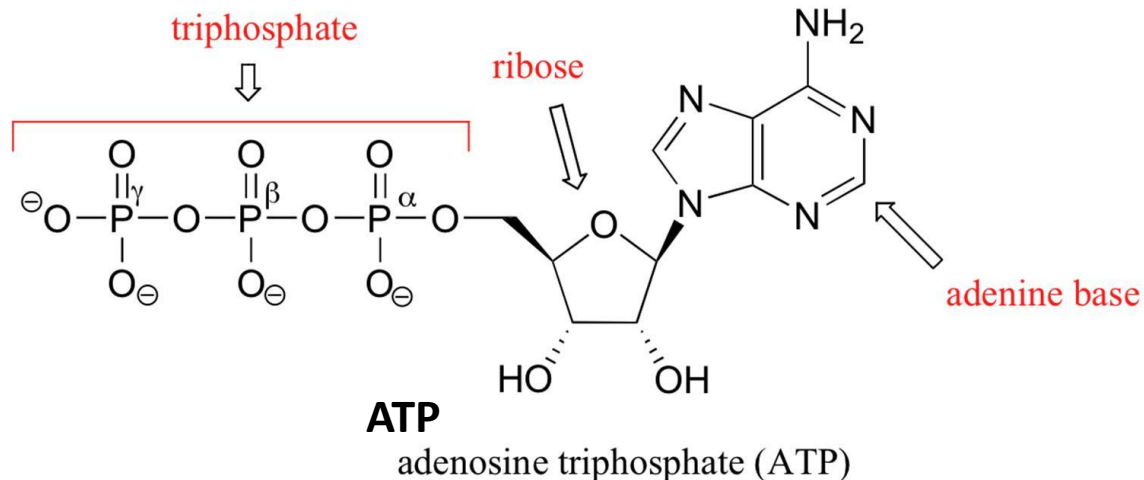
Cisteína



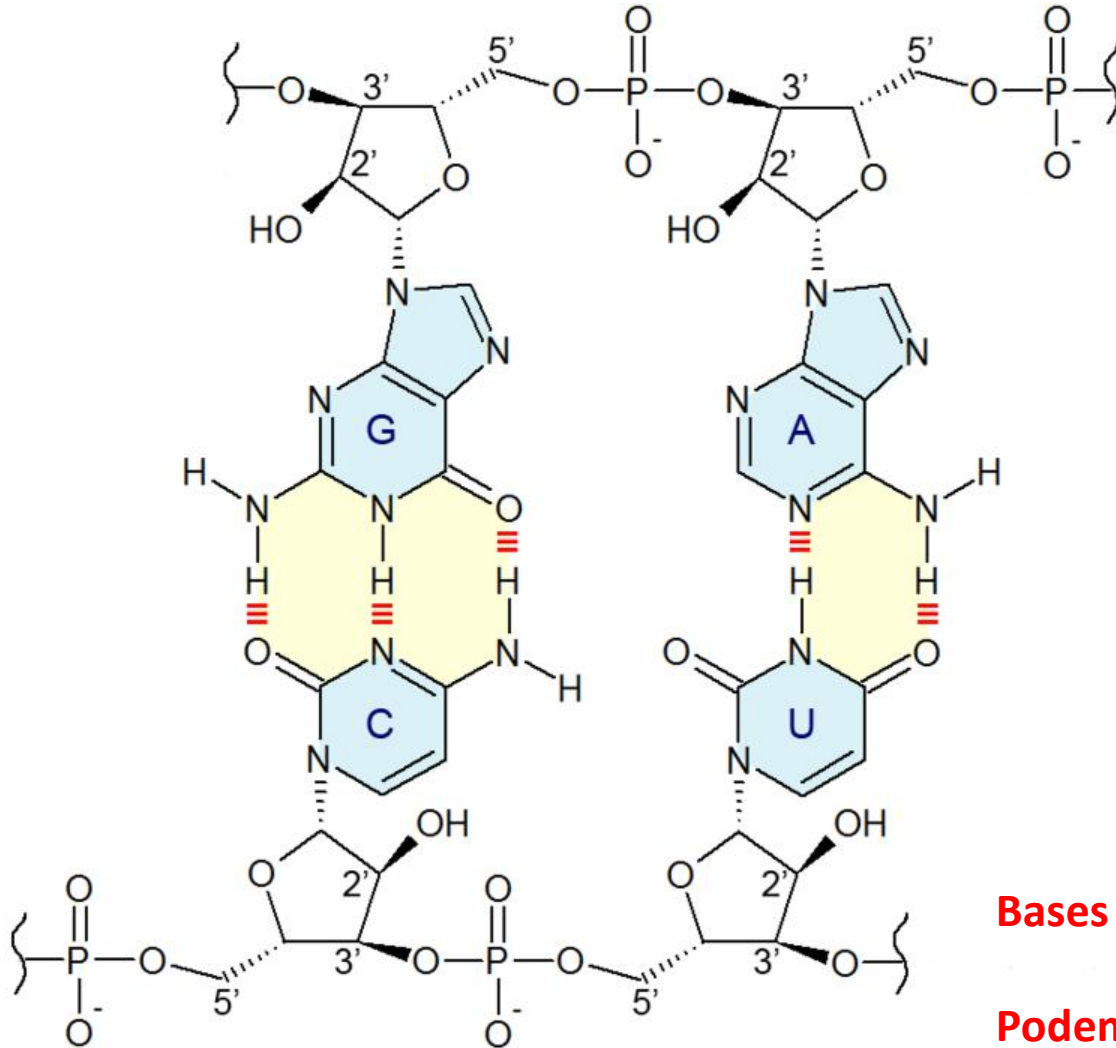
Porfirina



Amino ácidos
(função carboxila livre na
forma de carboxilato)



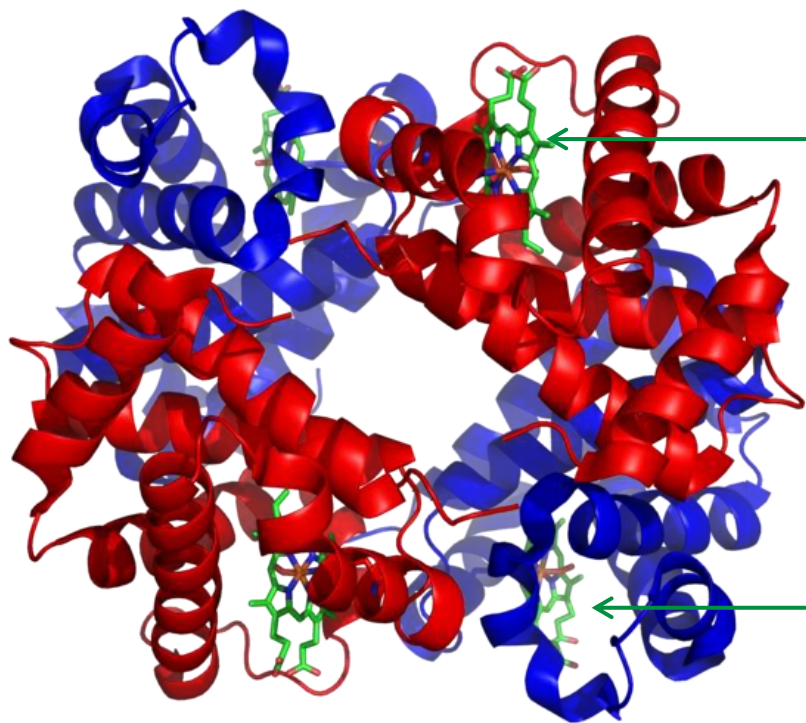
ATP
adenosine triphosphate (ATP)



Bases nitrogenadas do DNA

Podem coordenar com íons metálicos

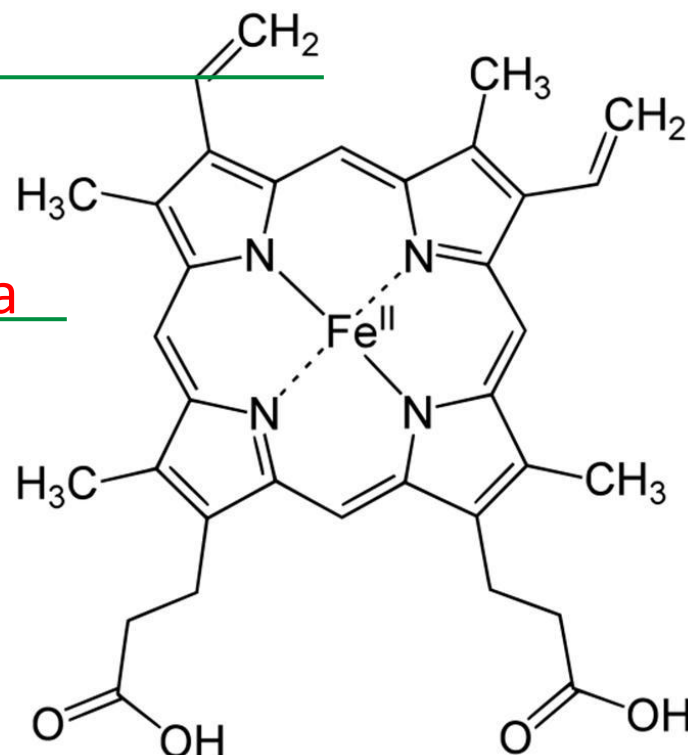
>> Os íons em questão podem ser tóxicos



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

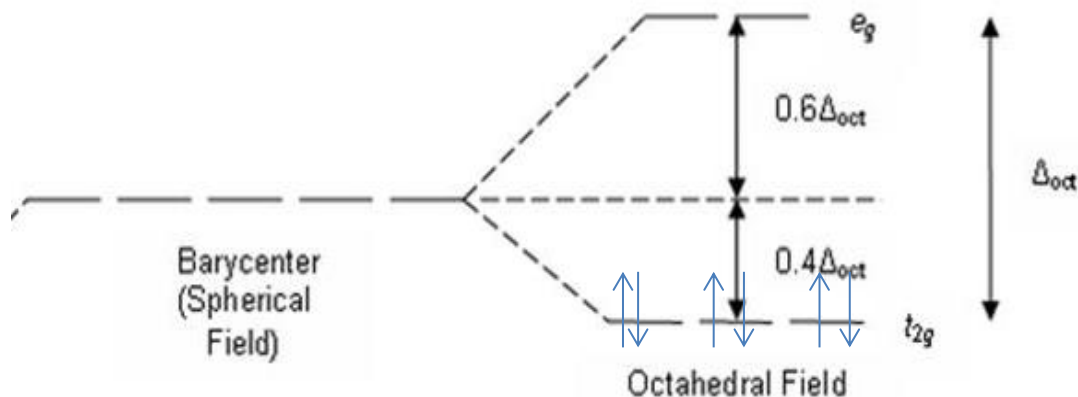
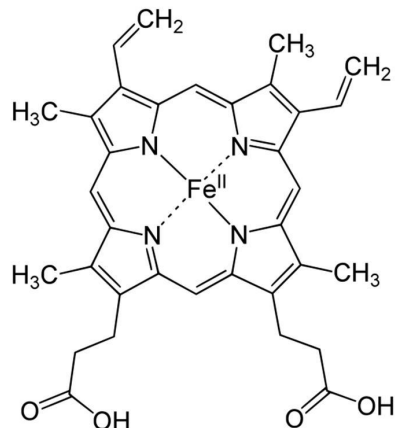
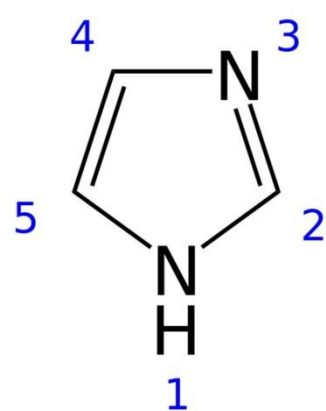
Por exemplo, na hemoglobina, a estrutura octaédrica do cátion Fe é determinante para o transporte de O_2 em muitos organismos

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+}

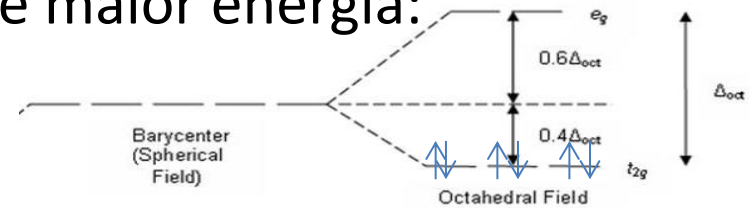
Calculando a **energia de estabilização do Fe^{2+}** pela existência do campo cristalino:

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

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

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

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



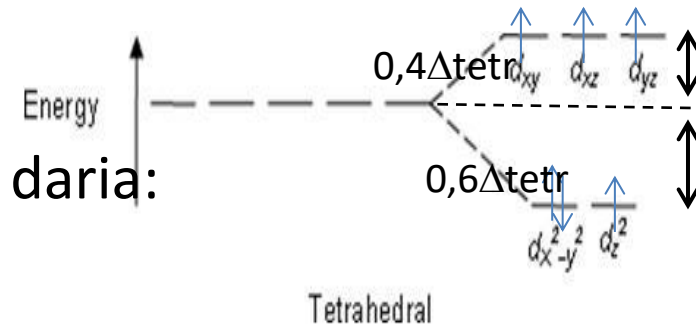
>> e se fosse tetraédrico.....

6 elétrons "d" em uma estrutura tetraédrica daria:

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

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

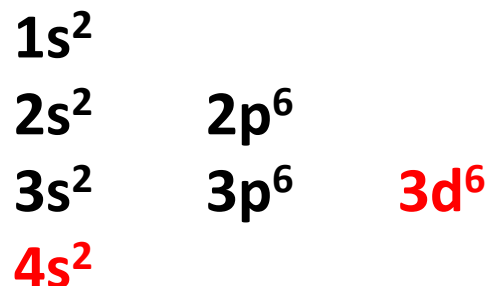
$$\text{Estabilização} = 0,6 \Delta_{\text{tetraédrico}} - 1 \times \text{energia para emparelhamento de elétrons}$$



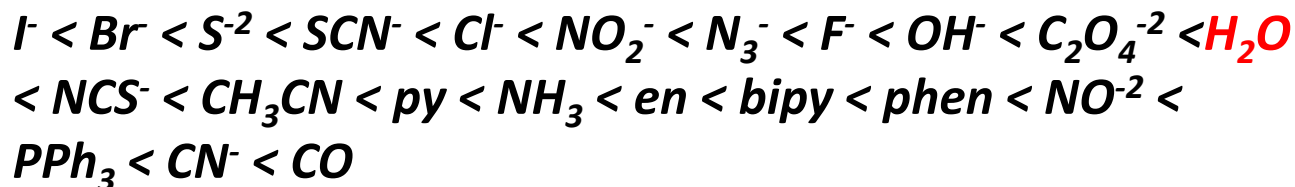
$$\Delta_{\text{tetraédrico}} \approx 4/9 \Delta_{\text{octaédrico}}$$

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

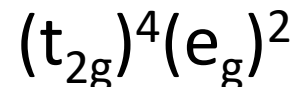
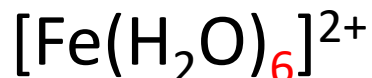
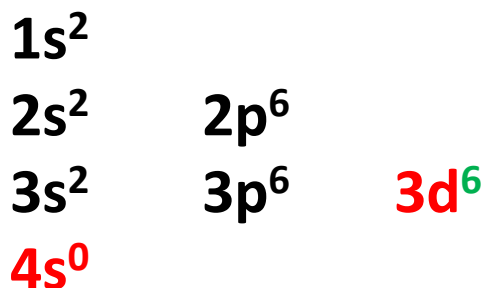
Fe (26 elétrons):



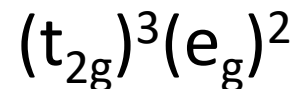
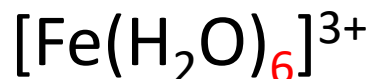
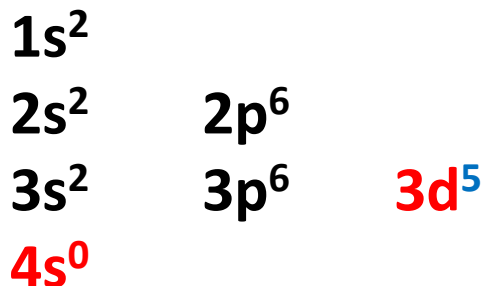
Em solução aquosa, os dois íons geram **estruturas octaédricas** (*com spin alto*)



Fe²⁺ (24 elétrons):



Fe³⁺ (23 elétrons):

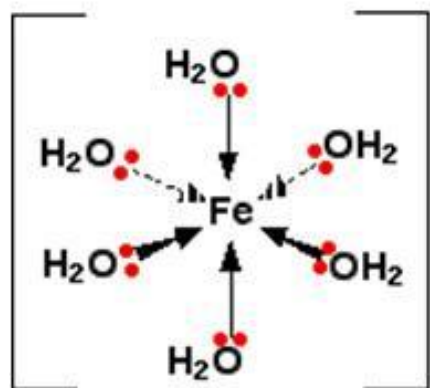


Em solução aquosa, os dois íons geram **estruturas octaédricas**

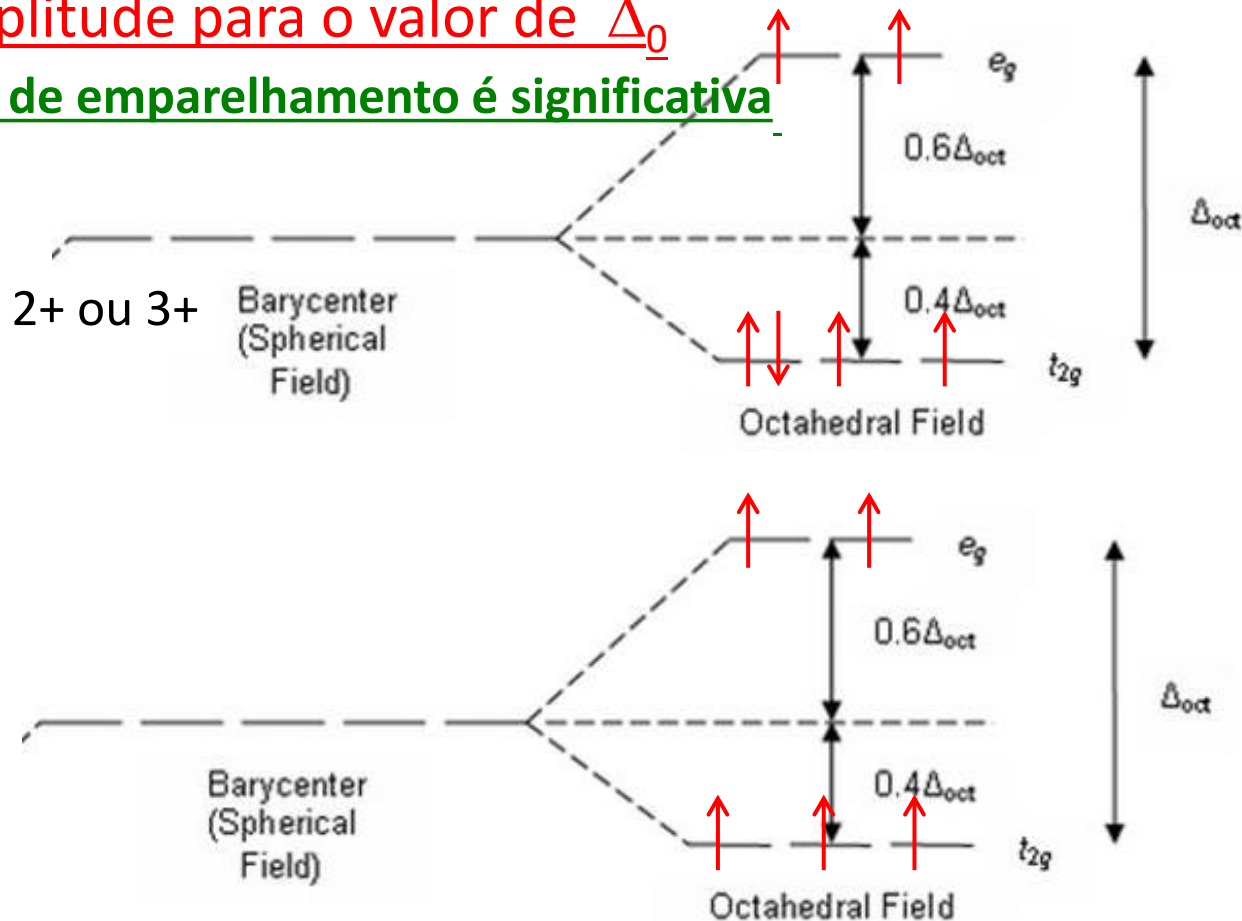
$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_2^- < N_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O$
 $< NCS^- < CH_3CN < py < NH_3 < en < bipy < phen < NO_2^- <$
 $PPh_3 < CN^- < CO$

$H_2O \gg$ baixa amplitude para o valor de Δ_0
spin alto $\gg$ energia de emparelhamento é significativa

$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$



$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$



Qual seria o mais estável?

Pense: O que é mais estável (Fe^{3+} ou Fe^{2+}) em um ambiente com O_2 abundante – *lembre dos Potenciais padrão de redução*



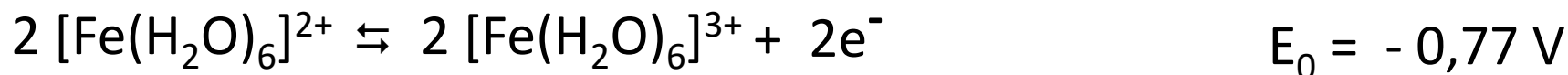
LEMBRE>> E_0 se refere ao potencial padrão de redução (em relação ao H_2)



PENSE>> O íon Fe^{2+} é estável em um ambiente que possui O_2 (dissolvido ou no ar) ?



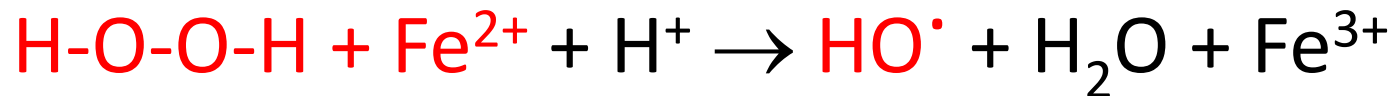
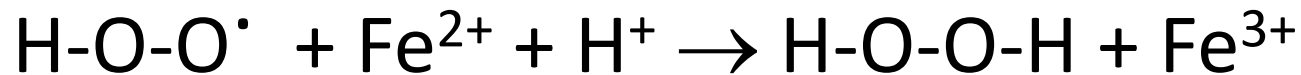
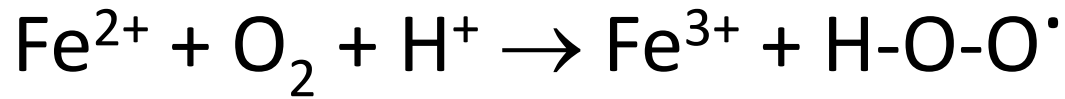
>> A oxidação do Fe^{2+} é espontânea:



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

Lembre, a redução do O_2 ocorre facilmente, pois o O_2 , com 2 elétrons desemparelhados está apto a receber 2 novos elétrons

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

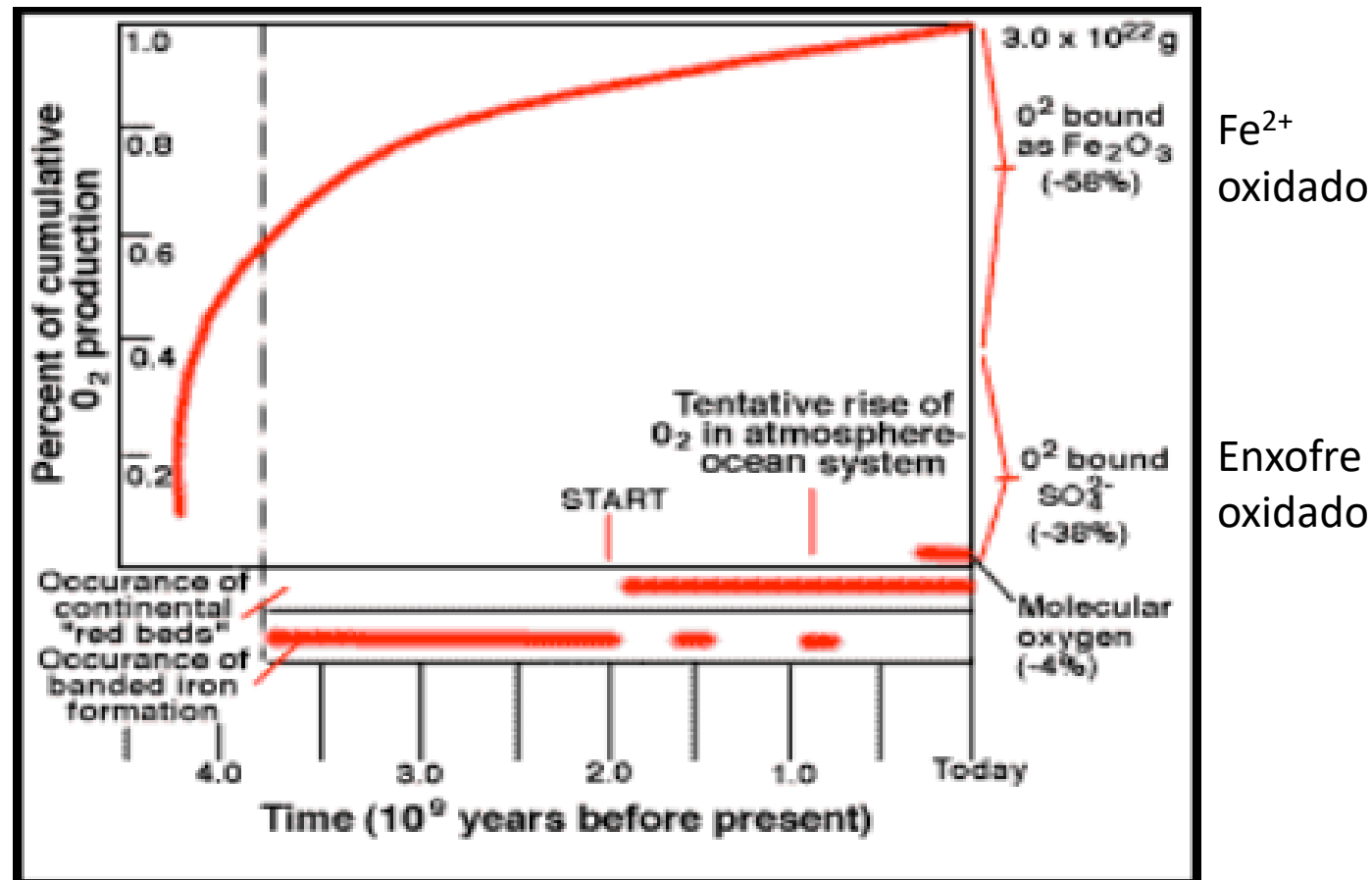


Na prática, a oxidação em meio ácido é lenta, mas se o pH é elevado, há um momento em que o Fe_2O_3 hidratado precipita (note que se trata de Fe^{3+}) e a redução ocorre mais rapidamente

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

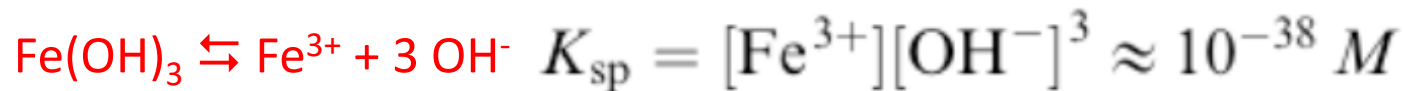
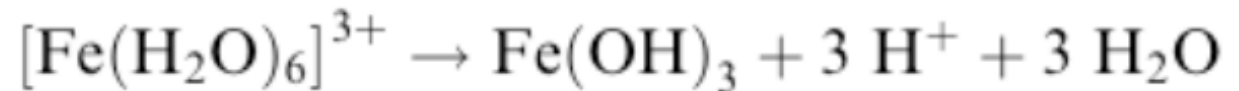
Há muito tempo não havia O_2 abundante na atmosfera
A maioria do Ferro estava disponível como Fe^{2+} que é relativamente solúvel em pH 7,0 ou levemente mais ácido.
Cianobactérias fizeram fotossíntese, levando ao acúmulo de O_2 na atmosfera e o Fe^{2+} disponível foi sendo progressivamente oxidado

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 Fe^{3+} em pH 7,0

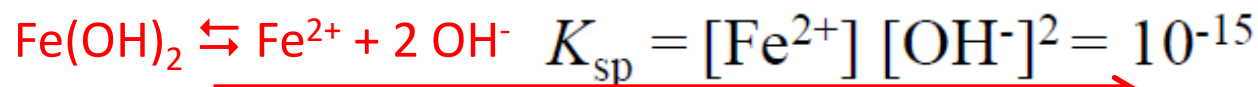
Fe^{2+} is much more soluble than Fe^{3+} in water at pH 7



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

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

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



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

Sistemas biológicos envolvidos no transpor de íons Ferro

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} ↓ (Fe^{3+})	10^{-16} (Fe^{3+})	10^{-2} ↑ (Fe^{2+})
Zn	10^{-8} ↑	10^{-9}	10^{-11} ↓
Cu	10^{-10} (Cu^{2+})	10^{-12}	$< 10^{-15}$ ↓ (Cu^{2+})
Mn	10^{-9} ↓		10^{-6} ↑