

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} ↓ (Fe³⁺)	10^{-16} (Fe³⁺)	10^{-2} ↑ (Fe²⁺)
Zn	10^{-8} ↑	10^{-9}	10^{-11} ↓
Cu	10^{-10} (Cu ²⁺)	10^{-12}	$< 10^{-15}$ ↓ (Cu ²⁺)
Mn	10^{-9} ↓		10^{-6} ↑

Distribuição de elétrons no Fe; Fe²⁺ e Fe³⁺

Fe (26 elétrons):

1s²

2s² 2p⁶

3s² 3p⁶ 3d⁶

4s²

Em solução aquosa, os dois íons geram
estruturas octaédricas

*I⁻ < Br⁻ < S⁻² < SCN⁻ < Cl⁻ < NO₂⁻ < N₃⁻ < F⁻ < OH⁻ < C₂O₄⁻² < **H₂O**
< NCS⁻ < CH₃CN < py < NH₃ < en < bipy < phen < NO⁻² <
PPh₃ < CN⁻ < CO*

Fe²⁺ (24 elétrons):

1s²

2s² 2p⁶

3s² 3p⁶ 3d⁶

4s⁰

[Fe(H₂O)₆]²⁺

(t_{2g})⁴(e_g)²

Fe³⁺ (23 elétrons):

1s²

2s² 2p⁶

3s² 3p⁶ 3d⁵

4s⁰

[Fe(H₂O)₆]³⁺

(t_{2g})³(e_g)²

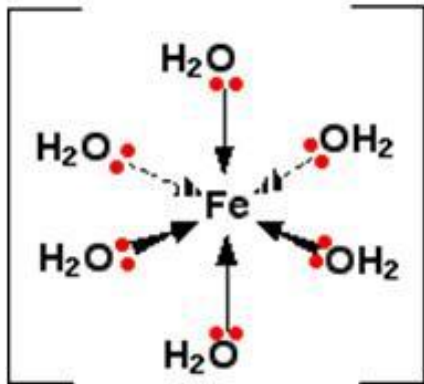
Em solução aquosa, os dois íons geram **estruturas octaédricas**

existe confirmação experimental

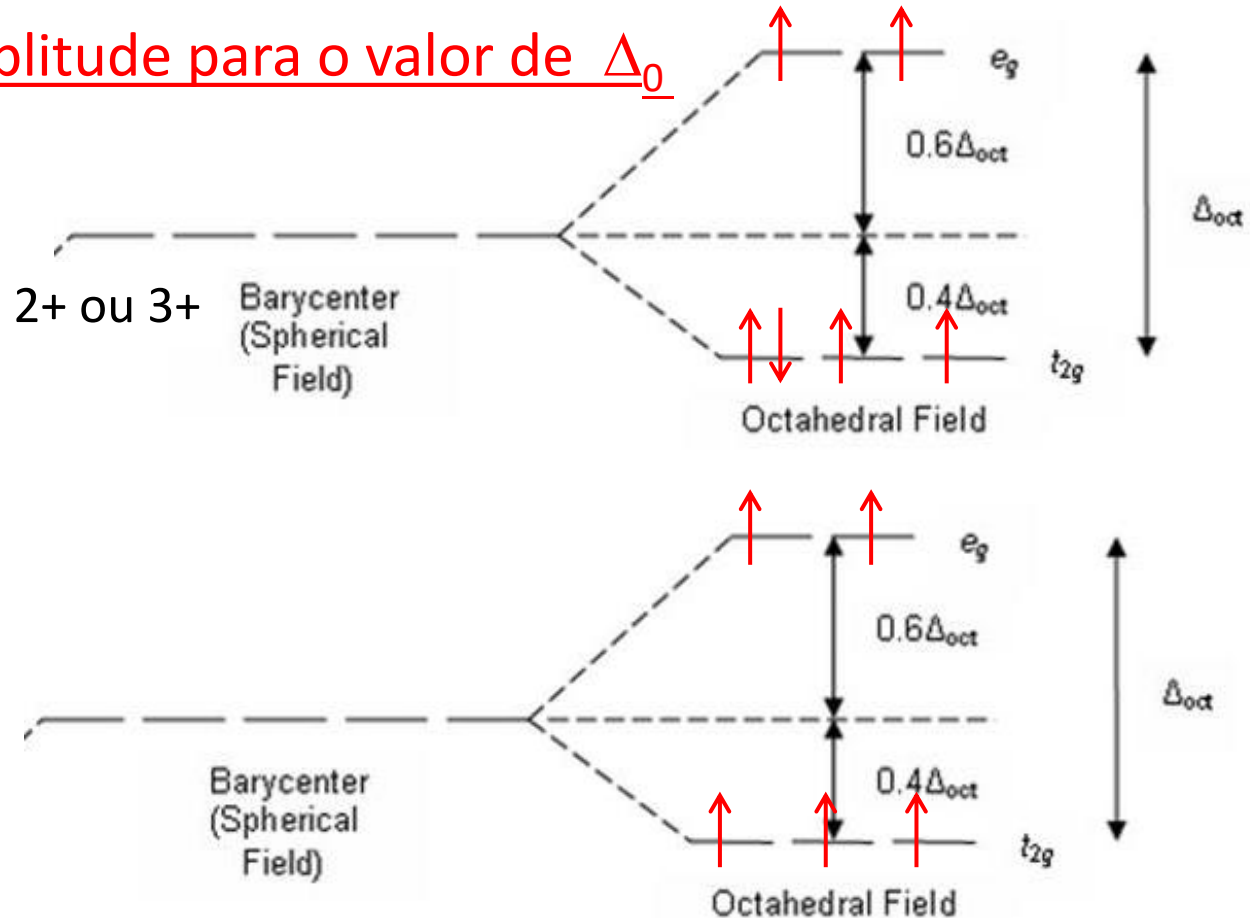
$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_2^- < N_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O$
 $< NCS^- < CH_3CN < py < NH_3 < en < bipy < phen < NO_2^- < PPh_3 < CN^- < CO$

$H_2O \gg$ baixa amplitude para o valor de Δ_0

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



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



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



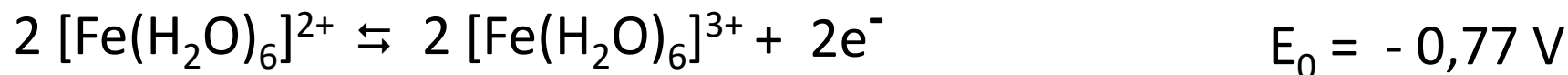
LEMBRE>> E_0 se refere ao potencial padrão de redução (em relação ao H_2)



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



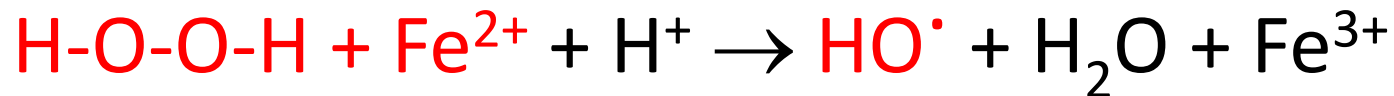
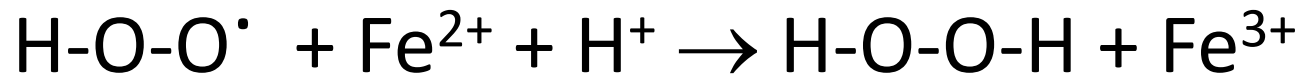
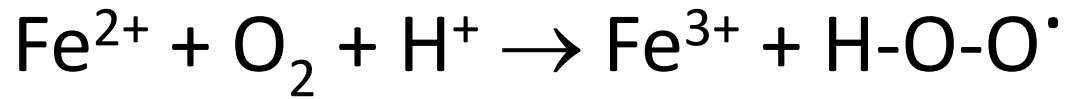
>> A oxidação do Fe^{2+} é espontânea:



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

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

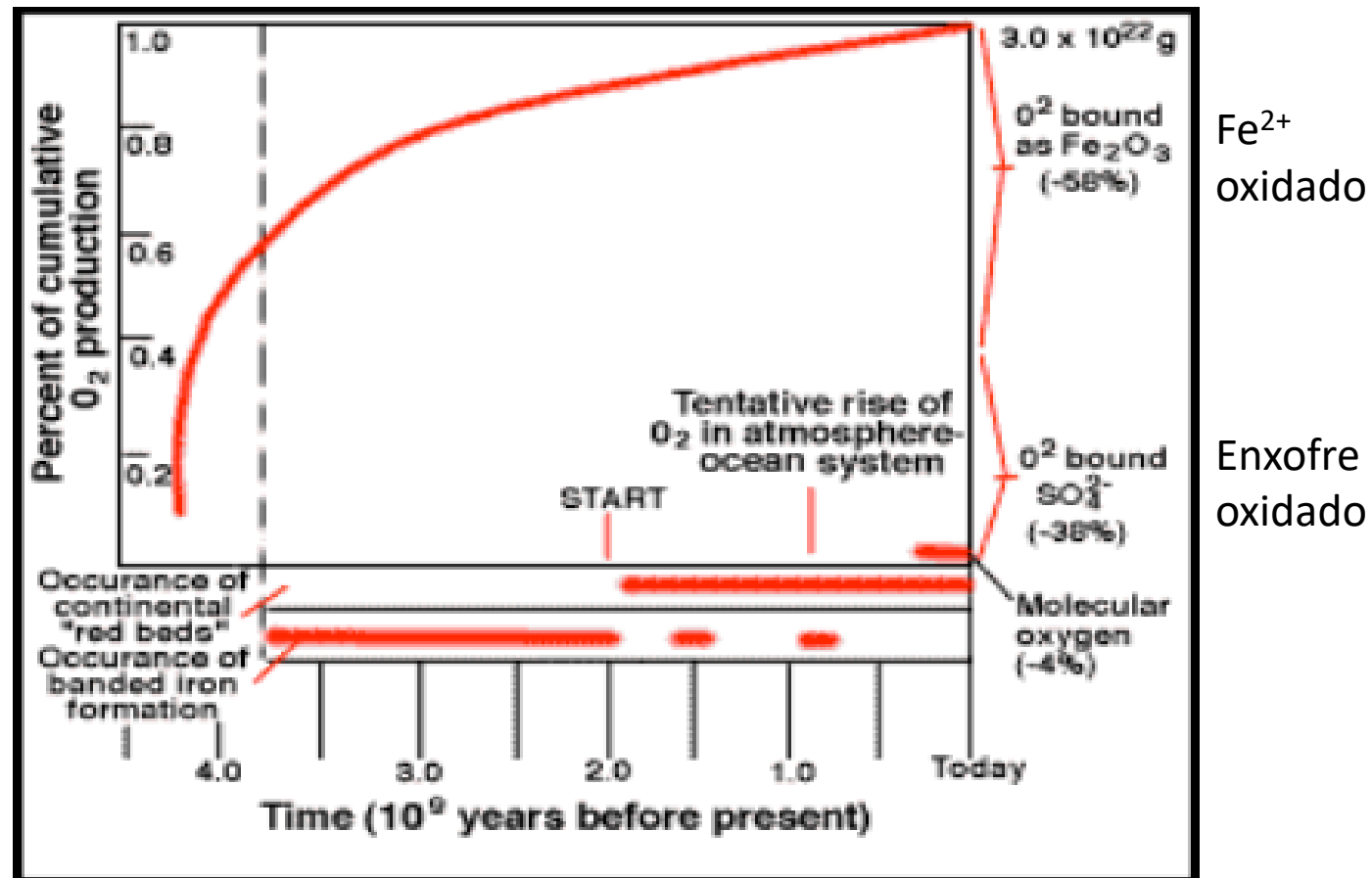
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \gg$ mais *simplificadamente podemos pensar que se forma $\text{Fe}(\text{OH})_3$*

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.

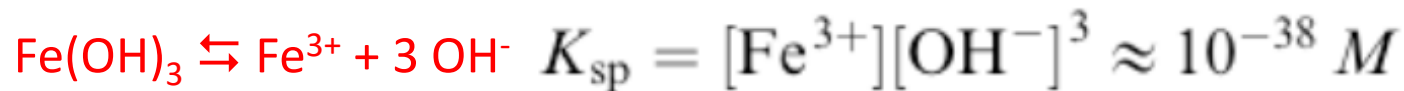
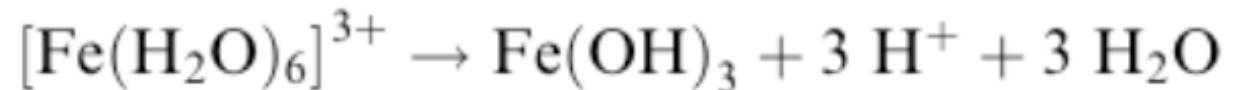
Cianobactérias fizeram fotossíntese, levando ao acúmulo de O_2 na atmosfera e o Fe^{2+} disponível foi sendo progressivamente oxidado

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

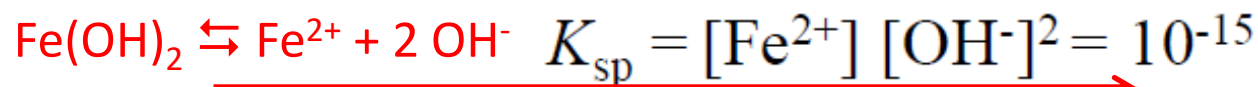
Fe^{2+} is much more soluble than Fe^{3+} in water at pH 7



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

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

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

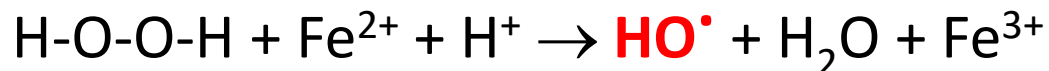
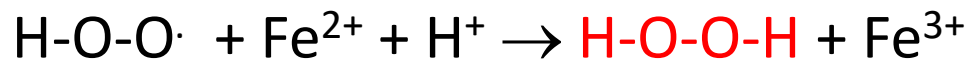
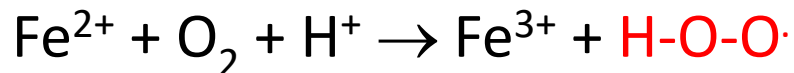


$$\text{At pH 7.0, } [\text{Fe}^{2+}] = 0.08 \text{ M}$$

Algumas questões importantes sobre os íons Ferro em sistemas biológicos

1. Como os íons abundantes 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 Fe^{3+} , pois Fe^{3+} é significativamente mais solúvel em pH baixo
>> produção de ácidos orgânicos como cítrico e oxálico

Lembre>> Fe^{2+} pode ser muito tóxico para as células

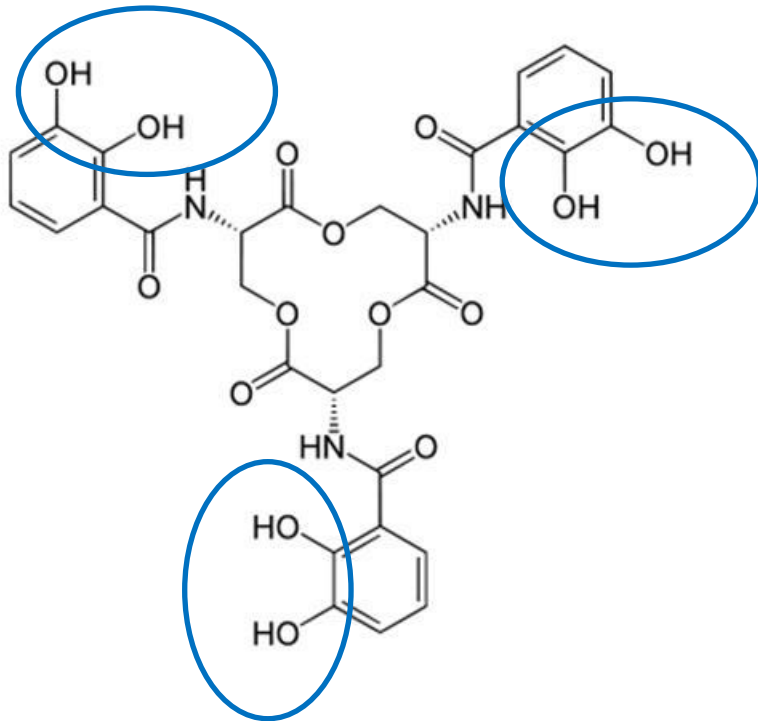


Sideróforos >> Quelantes eficientes de íons Fe^{3+}

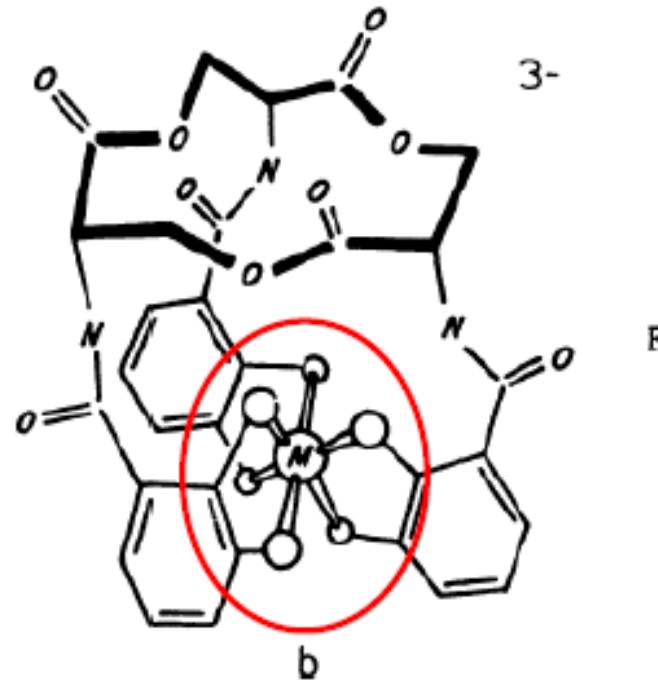
Associe informações



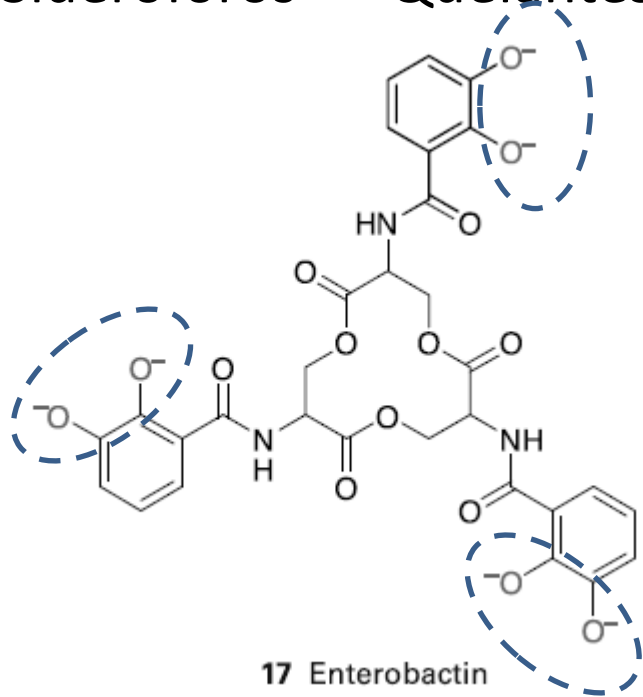
$$K_{\text{ps}} \text{ aprox} = 1 \times 10^{-38}$$



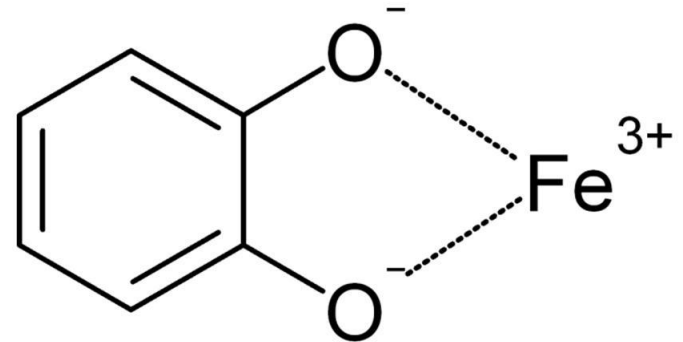
Enterobactina (EntBac)



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



Enterobactina



Sideróforo do tipo catecolato:

Os prótons fenólicos estão ionizados e os catecolatos formam uma estrutura Octaédrica



Pense: Considerando o íon Fe^{3+} , qual seria a posição relativa da enterobactina na série espectroquímica? qual a explicação?

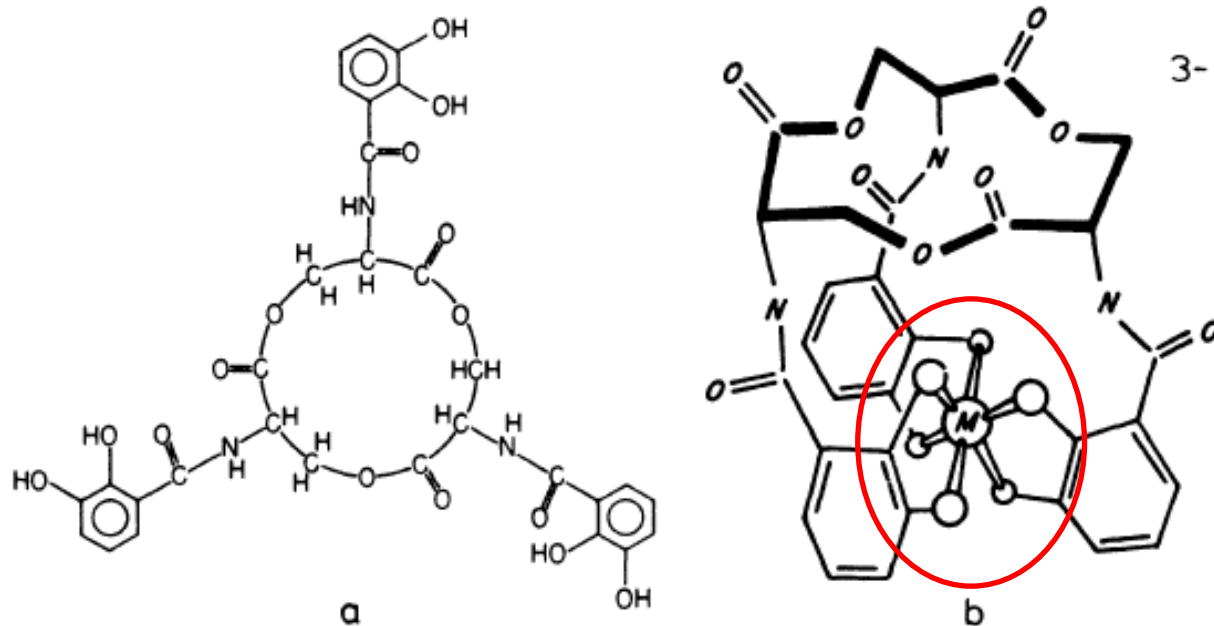
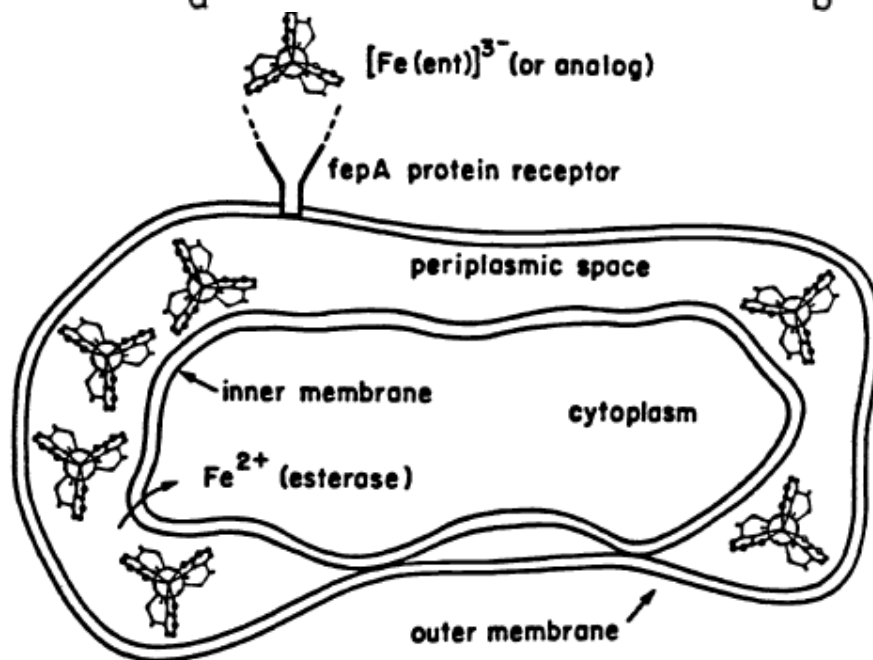


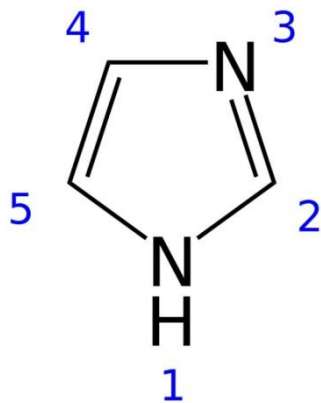
Fig. 1. Structures of
a) enterobactin and
b) ferric enterobactin.



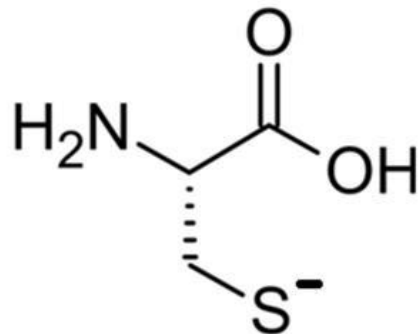
No interior da célula, o Fe^{3+} pode ser reduzido (ação de redutases) e a afinidade de Fe^{2+} pela enterobactina é menor, além de Fe^{2+} ser mais solúvel em sistemas aquosos

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

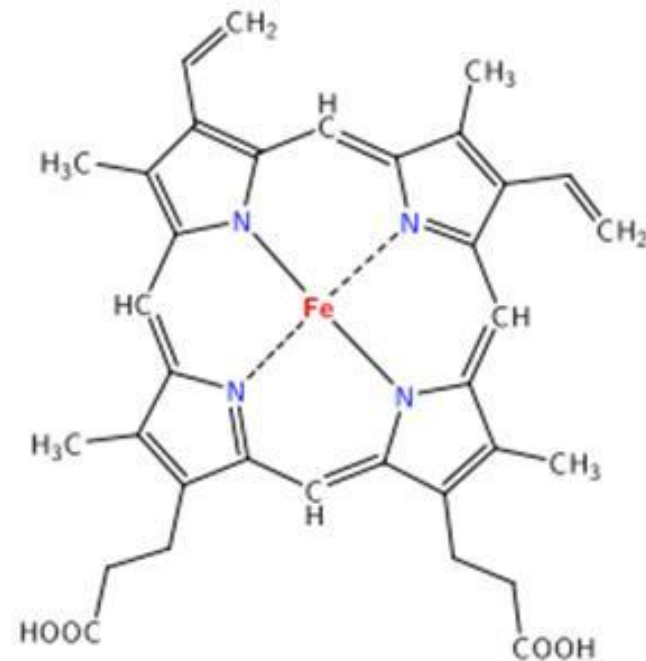
Sítios biológicos de coordenação de íons metálicos (alguns exemplos)



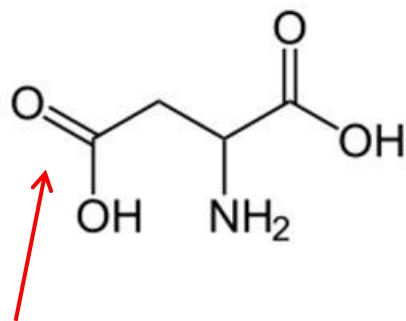
Imidazol (no AA Histidina)
*comumente formando
complexos com Cobre*



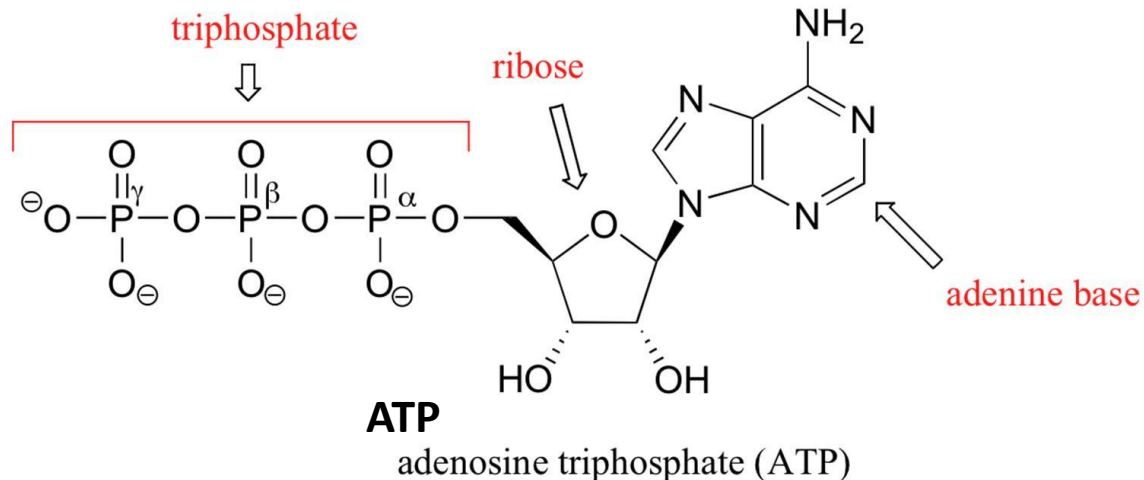
Cisteína



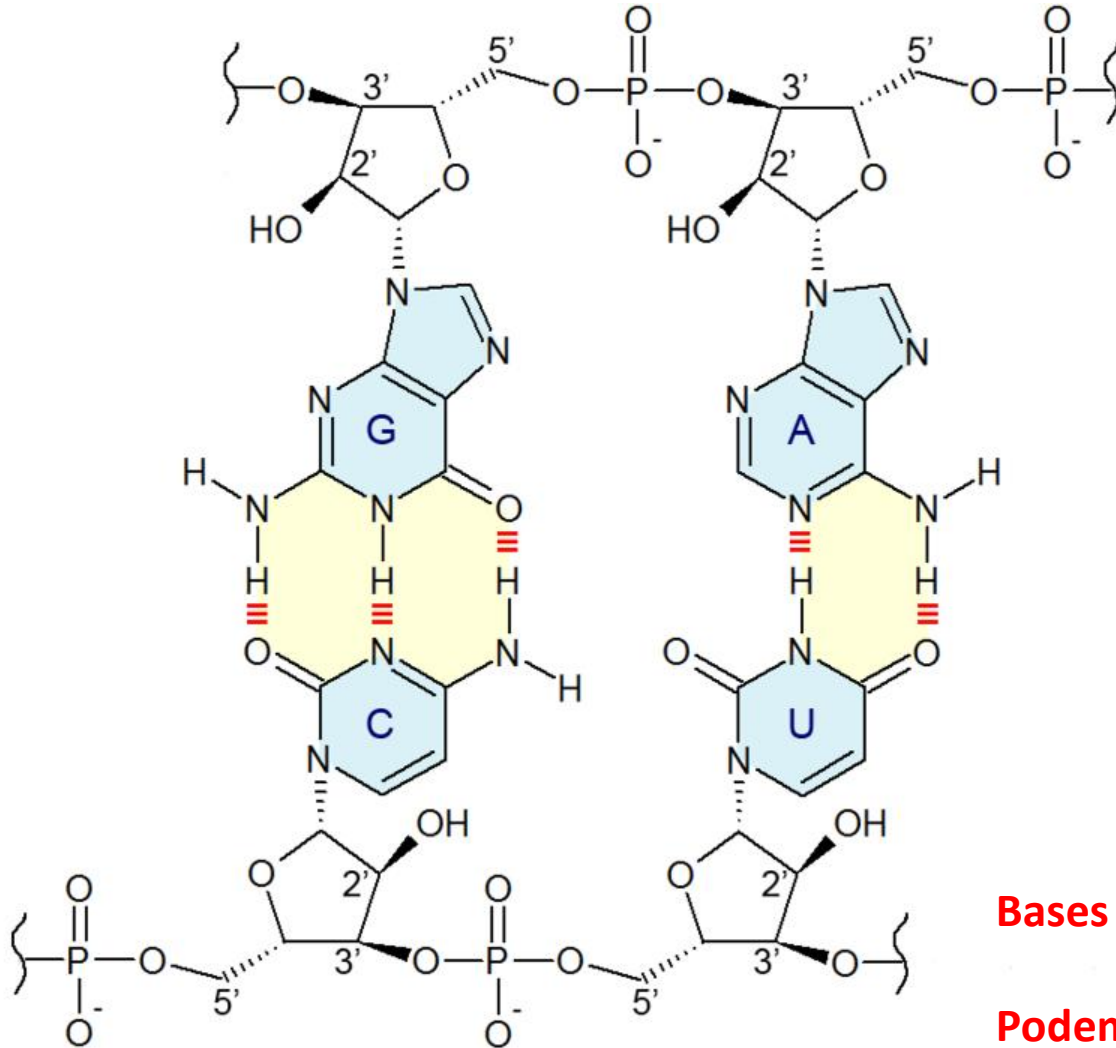
Porfirina



Amino ácidos
(função carboxila livre na
forma de carboxilato)



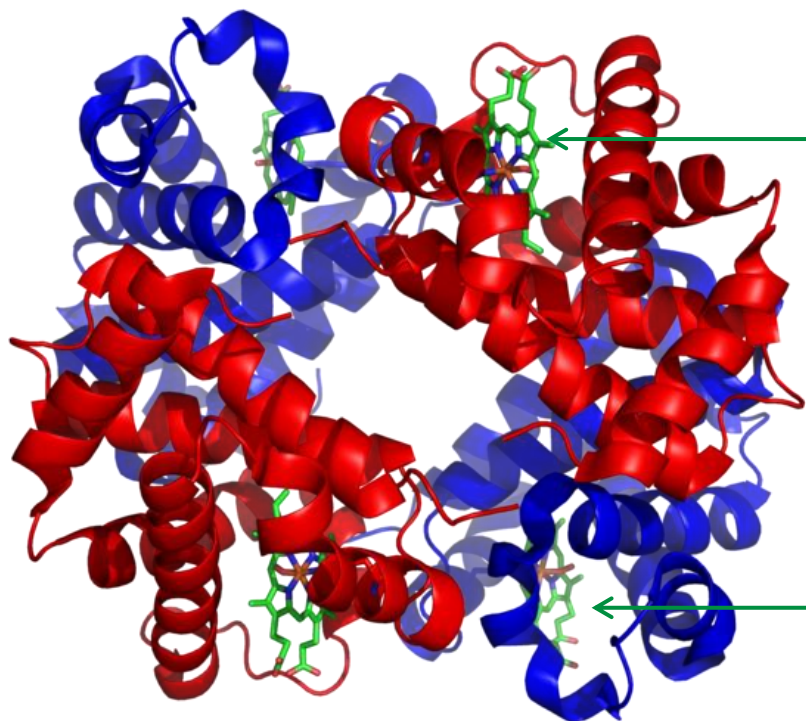
ATP
adenosine triphosphate (ATP)



Bases nitrogenadas do DNA

Podem coordenar com íons metálicos

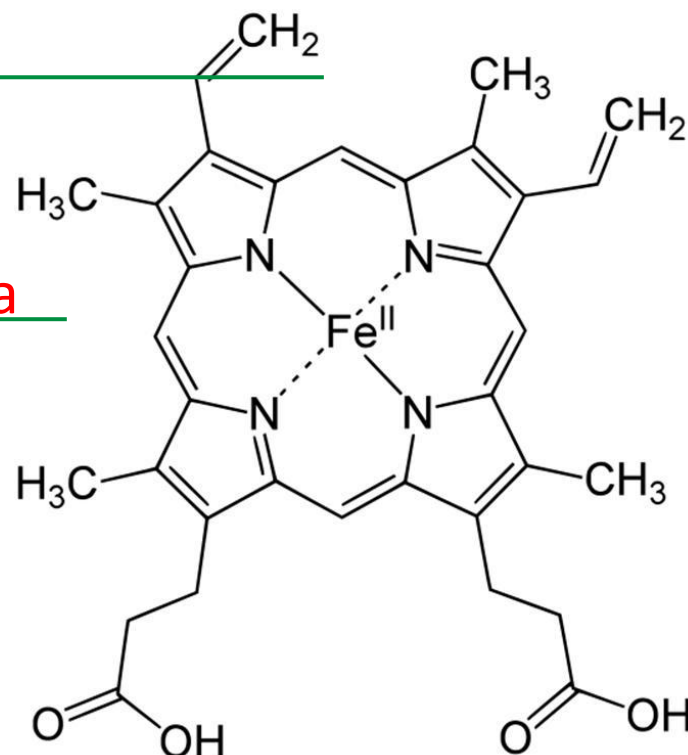
>> Os íons em questão podem ser tóxicos



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

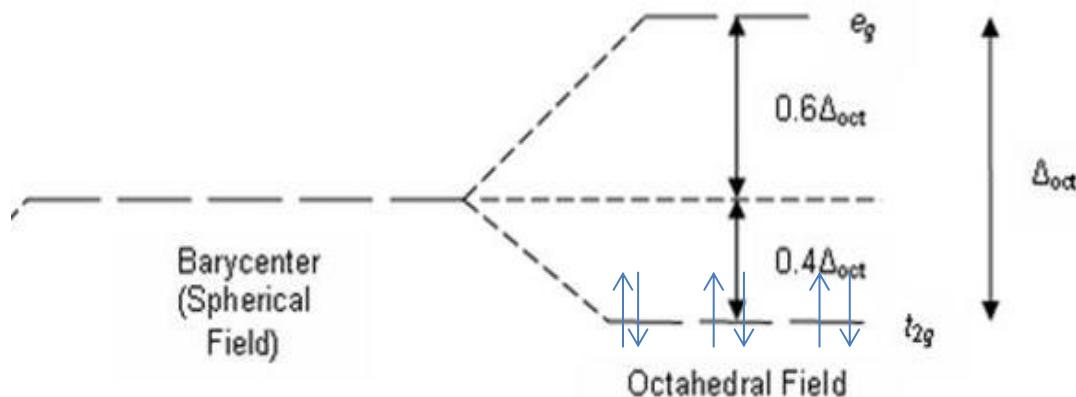
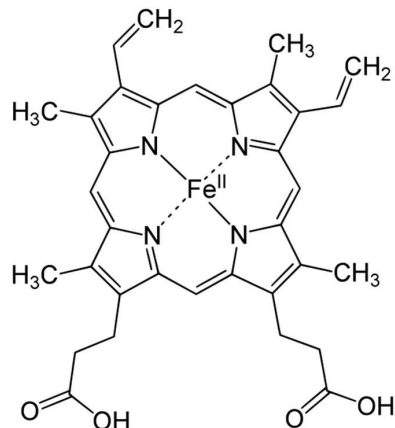
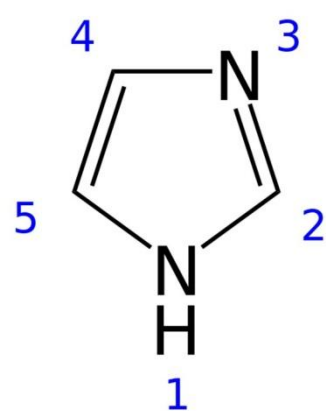
Por exemplo, na hemoglobina, a estrutura octaédrica do cátion Fe é determinante para o transporte de O_2 em muitos organismos

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+}

+ 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"