

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)

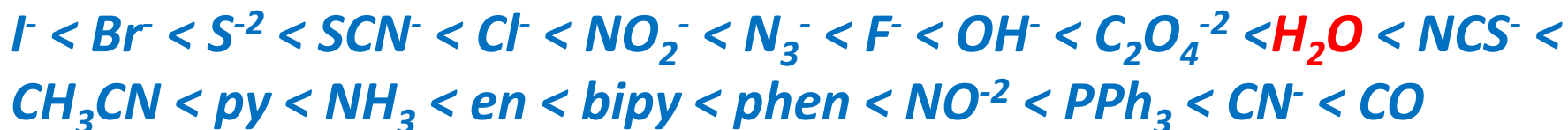
Capítulo 16 do livro Atkins (Princípios de Química):
Estrutura eletrônica dos complexos
>> exercícios 16.45-16.51; 16.53-16.56; 16.61

Todas as questões levantadas em sala de aula nos tópicos
"pense"

Exercício 16. 47 – Atkins Princípios de Química

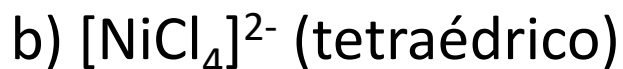
Indique a configuração de elétrons “d” com previsão de elétrons desemparelhados nos complexos abaixo:

(use a série espectroquímica)



Força do campo ligante \rightarrow

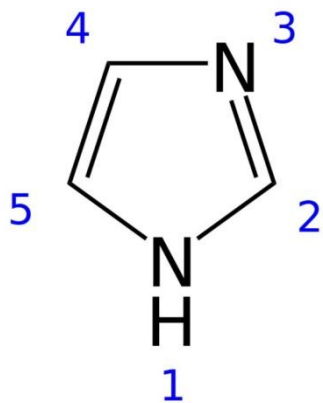
Complexos



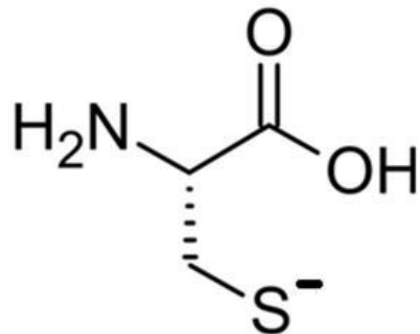
Quando a força do campo ligante é grande o suficiente para que ocorra emparelhamento preferencial de elétrons?

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

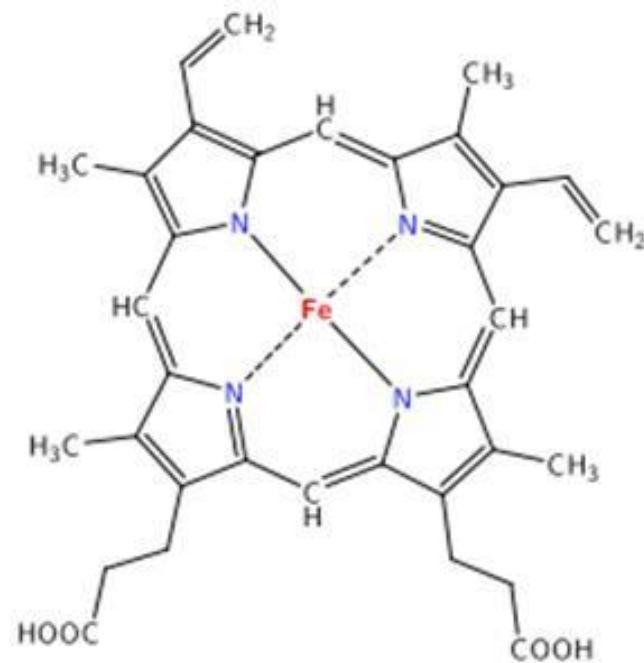
Sítios biológicos de coordenação de íons metálicos (alguns exemplos)



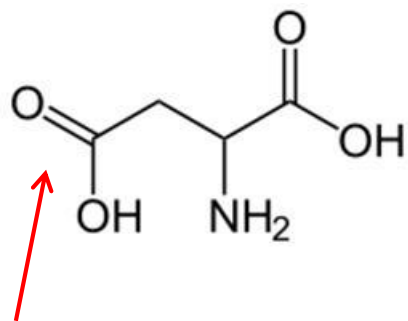
Imidazol (no AA Histidina)
comumente formando complexos com Cobre



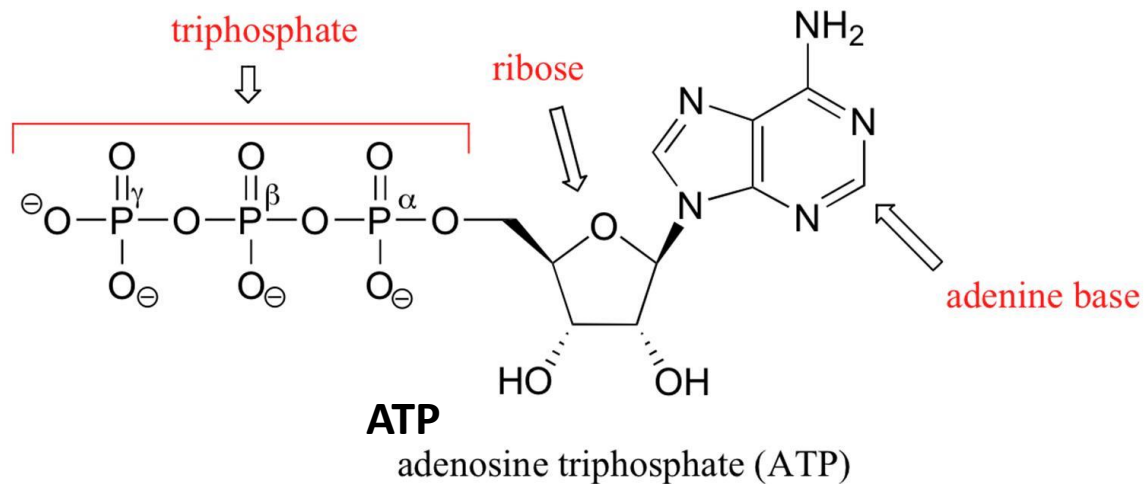
Cisteína

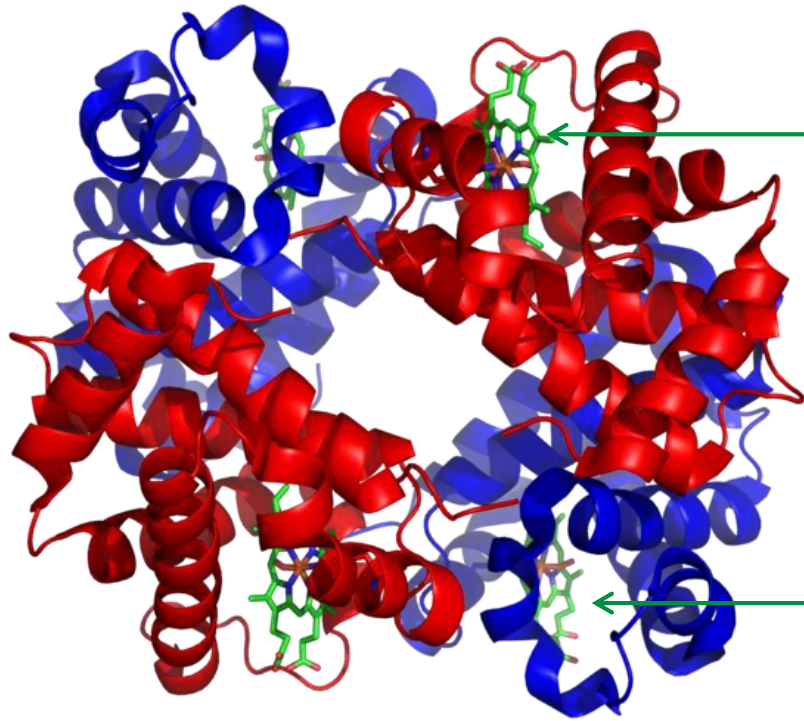


Porfirina



Amino ácidos
(função carboxila livre)

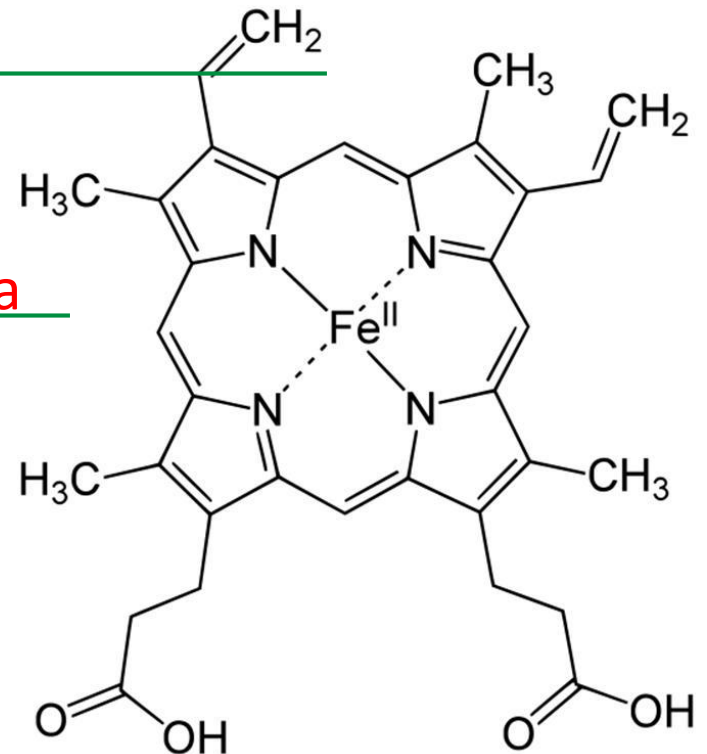




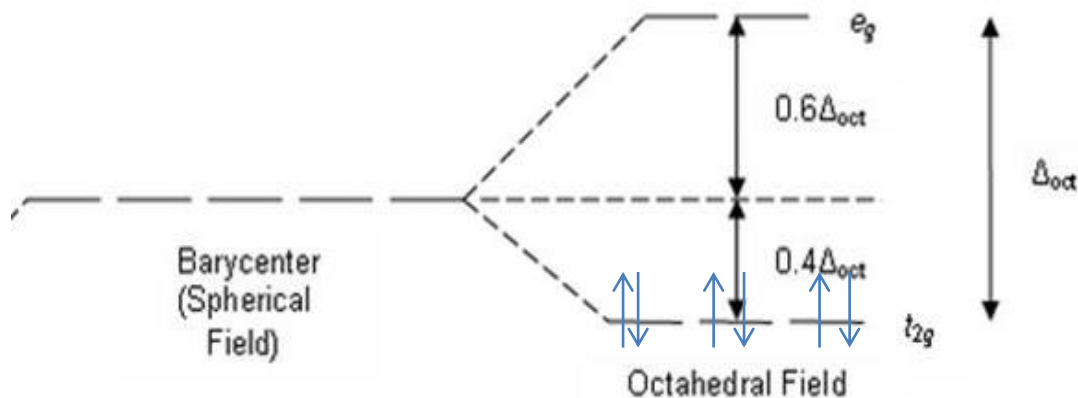
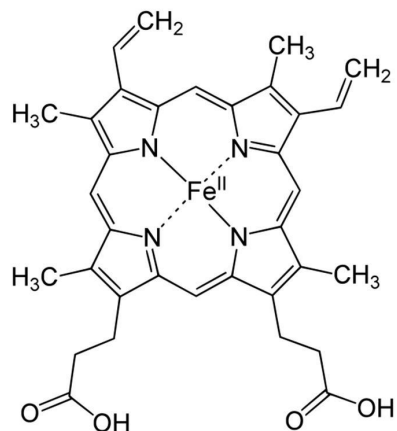
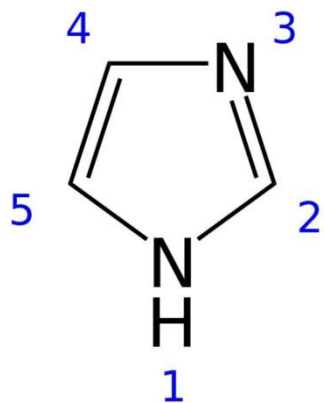
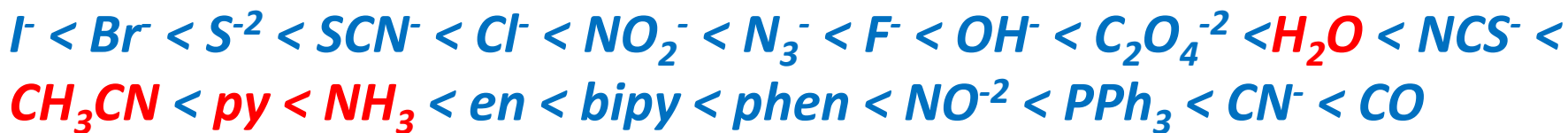
Pense: porque o íon Fe²⁺ forma estruturas octaédricas em grande parte dos complexos??

Por exemplo, na hemoglobina, a estrutura octaédrica do cátion Fe é determinante para o transporte de O₂ em muitos organismos

Além dos 4 N porfirínicos, a molécula contém o ferro ligado à histidina proteica e a H₂O ou O₂



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 Δ_{oct} relativamente grandes, pois são organo-nitrogenados ou água.

Com isso a estrutura octaédrica permite a estabilização de $6x$ o Δ_{oct} , visto que são 6 elétrons d no Fe^{2+}

Calculando a **energia de estabilização do Fe²⁺** 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:

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

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

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

>> e se fosse tetraédrico.....

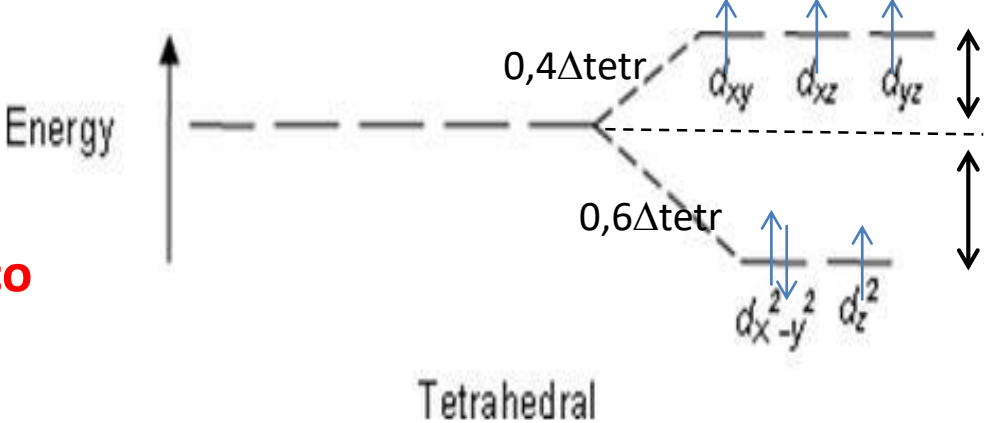
6 elétrons "d" em uma estrutura tetraédrica daria:

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

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

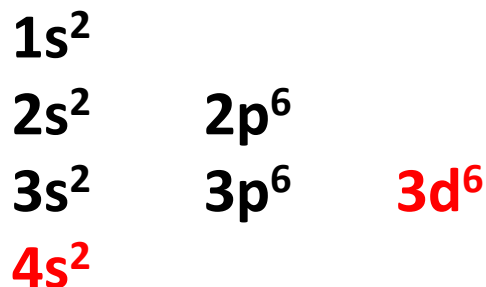
Estabilização = 0,6 $\Delta_{\text{tetraédrico}}$ - 1x energia para emparelhamento de elétrons

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

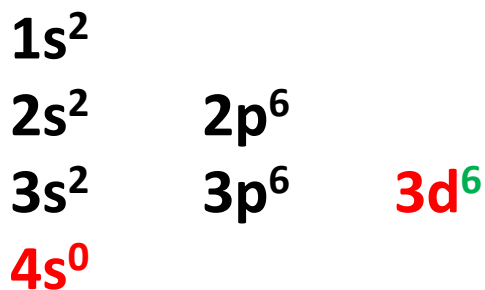


Distribuição de elétrons no **Fe**; **Fe²⁺** e **Fe³⁺** e as soluções aquosas de íons Ferro

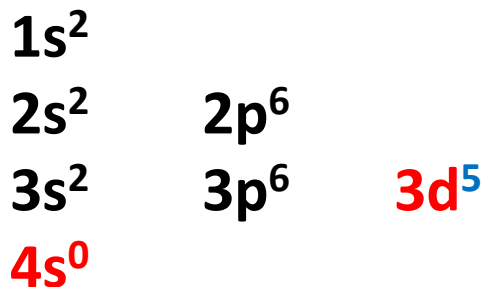
Fe (26 elétrons):



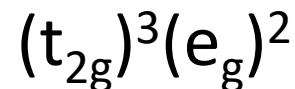
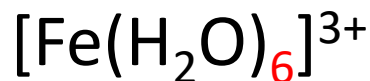
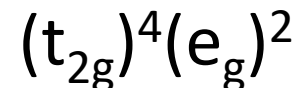
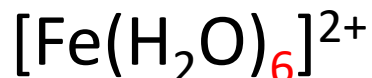
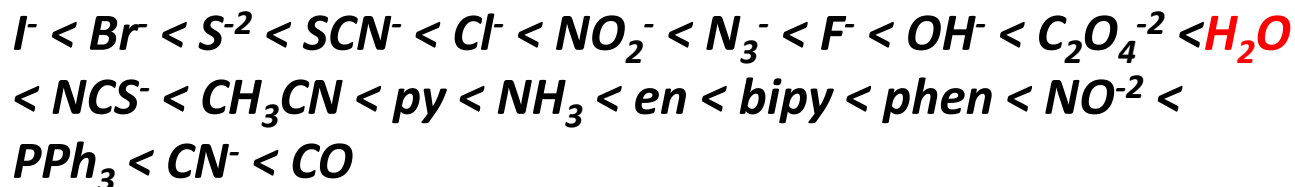
Fe²⁺ (24 elétrons):



Fe³⁺ (23 elétrons):



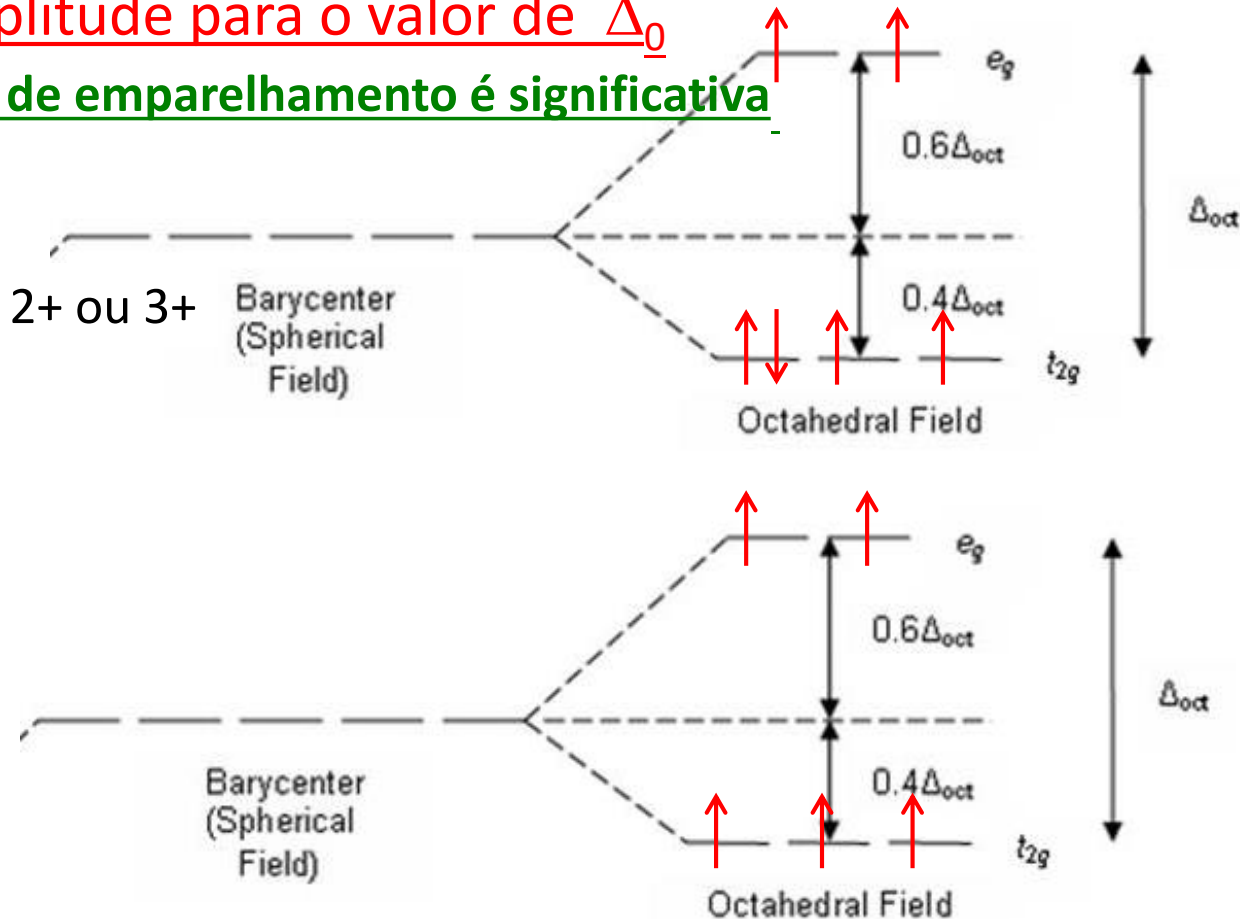
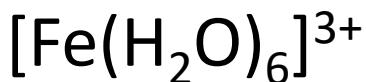
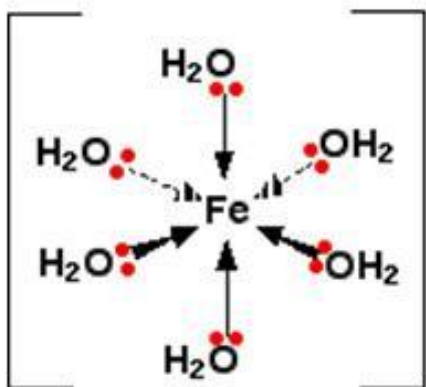
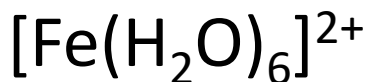
Em solução aquosa, os dois íons geram estruturas octaédricas (*com spin alto*)



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?