

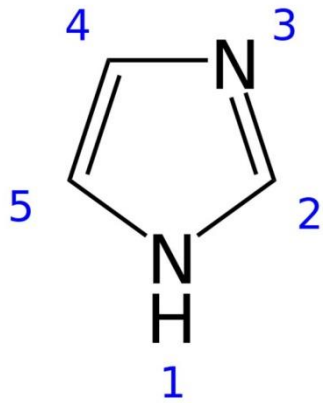
Íons metálicos em sistemas biológicos

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

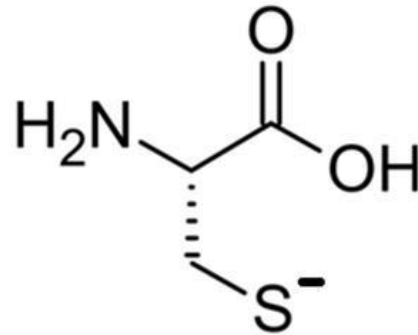
Concentração aproximada de alguns elementos (na forma de íons metálicos) no exterior e interior das células

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} ↓ (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} ↑

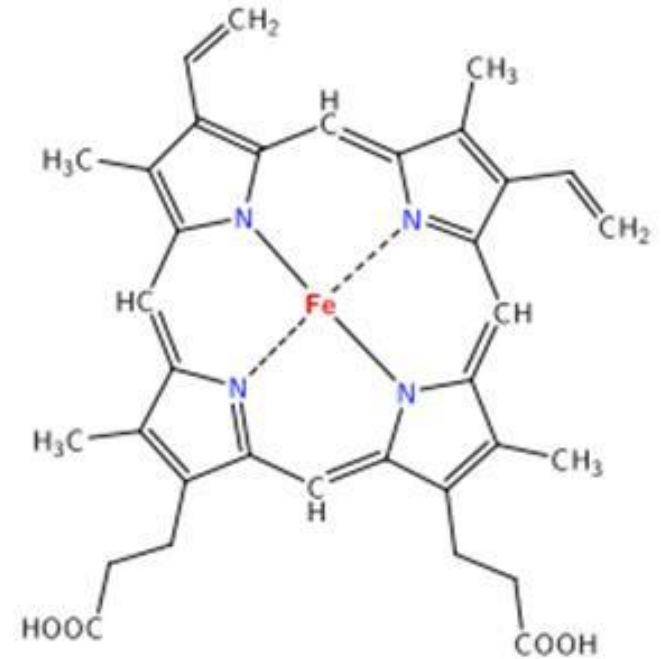
Sítios biológicos de coordenação de íons metálicos (alguns exemplos)



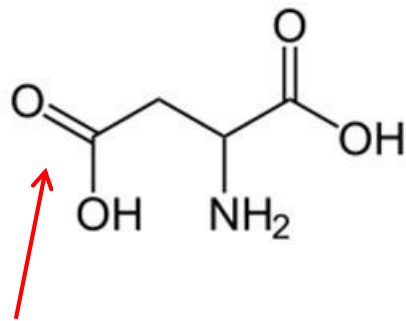
Imidazol (no AA Histidina)
comumente formando complexos com Cobre



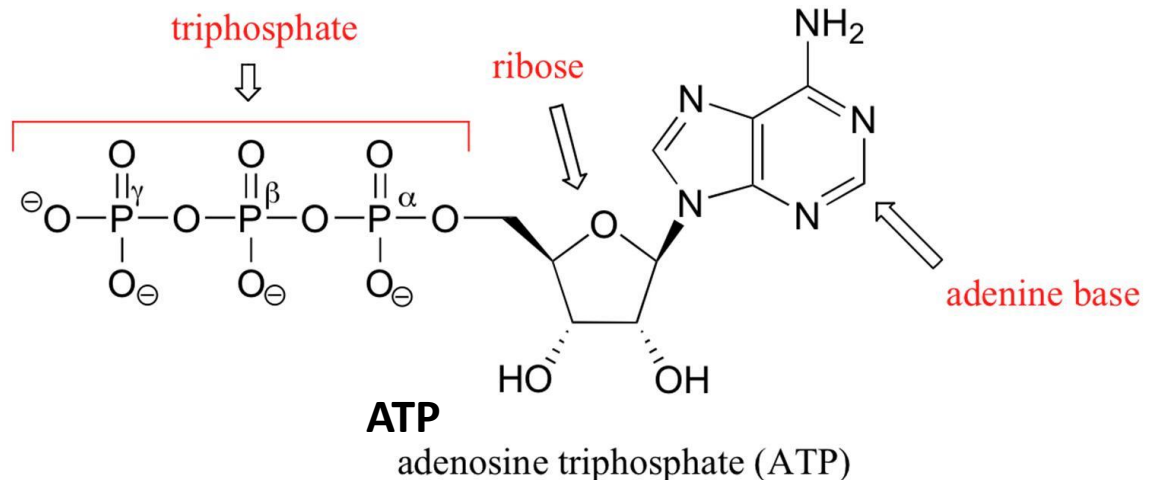
Cisteína



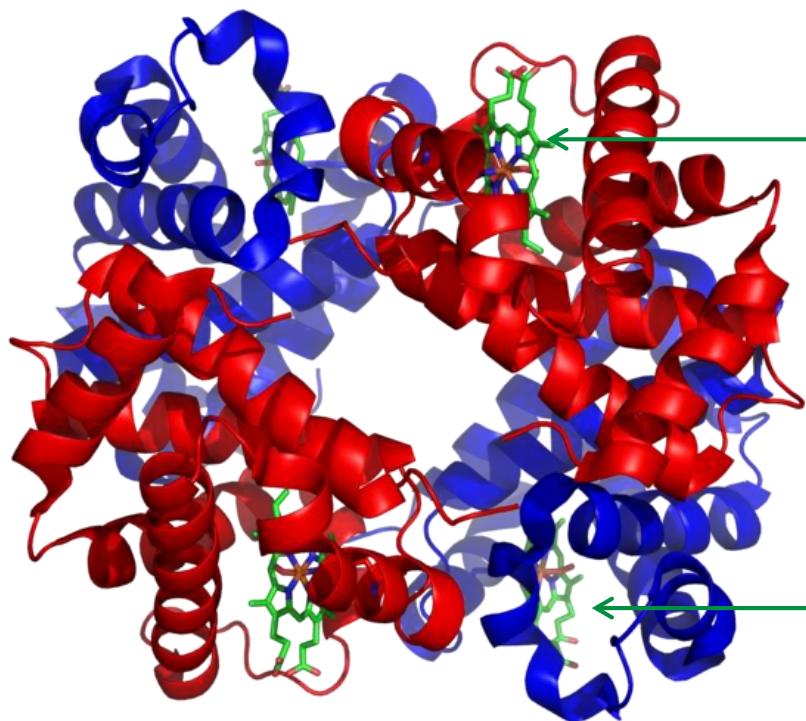
Porfirina



Amino ácidos
(função carboxila livre)



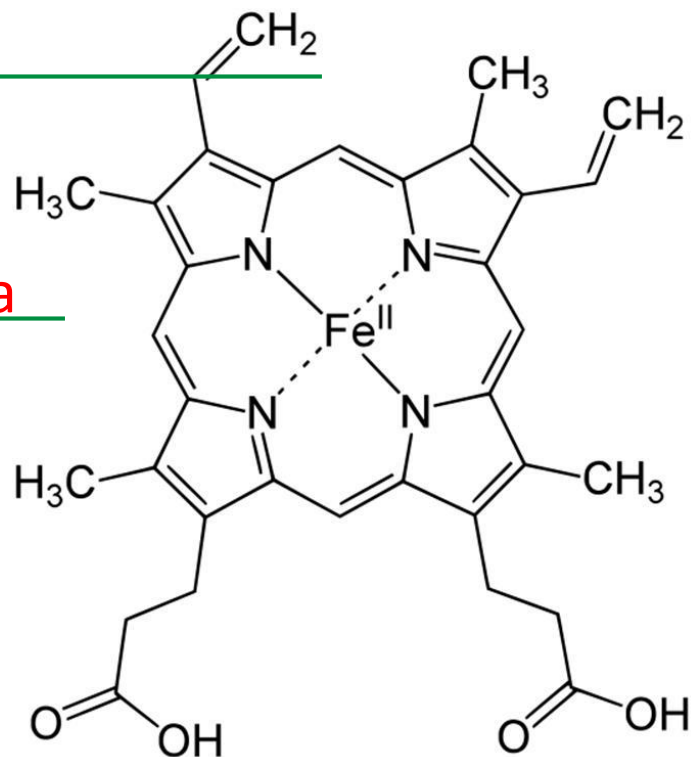
ATP
adenosine triphosphate (ATP)



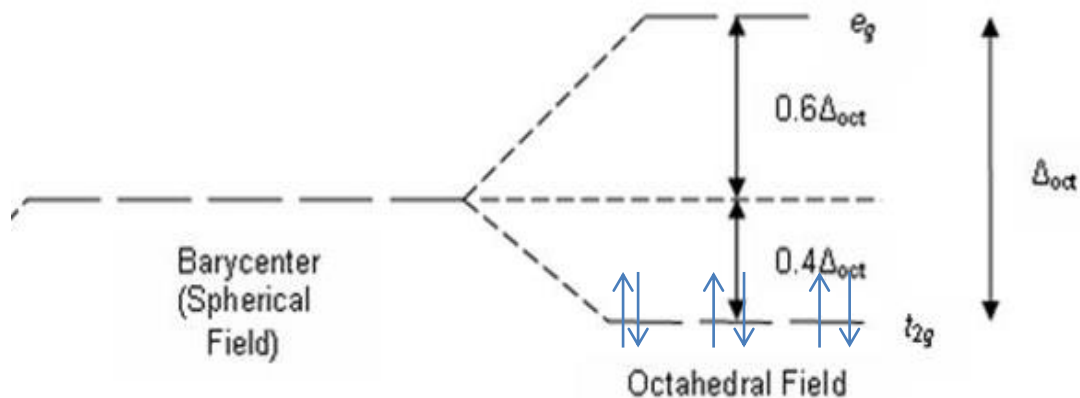
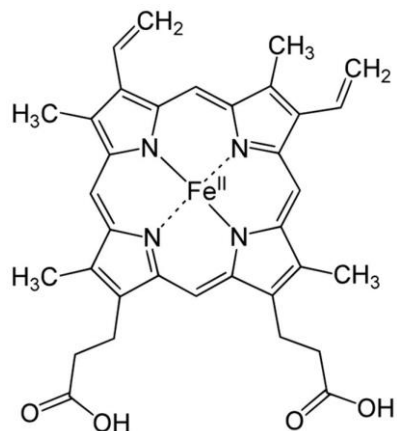
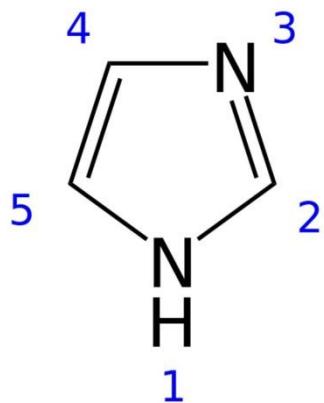
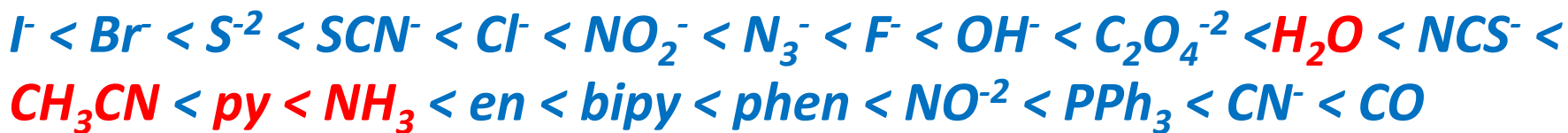
Pense: porque o íon Fe²⁺ forma estruturas octaédricas em grande parte dos complexos??

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

$1s^2$

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

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

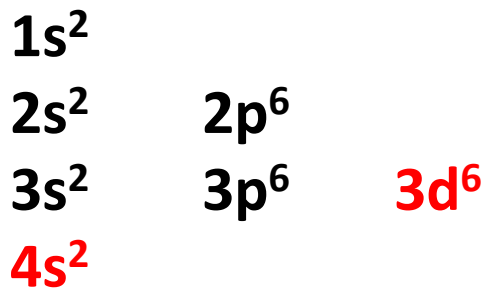
$4s^2$ $4p^0$

Os ligantes usuais em sistemas biológicos induzem Δ_{oct} relativamente grandes, pois são organo-nitrogenados ou água.

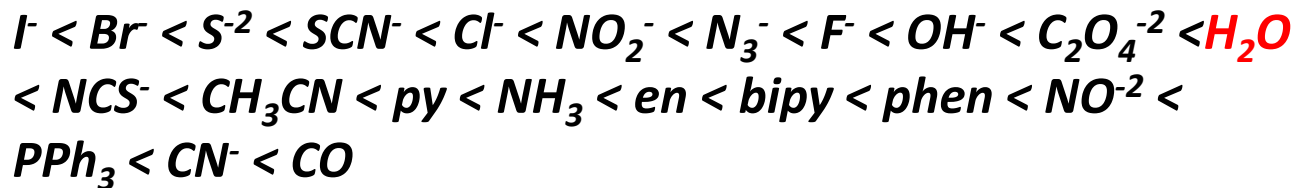
Com isso a estrutura octaédrica permite a estabilização de $6x$ o Δ_{oct} , visto que são 6 elétrons d no Fe^{2+}

Distribuição de elétrons no Fe; Fe²⁺ e Fe³⁺

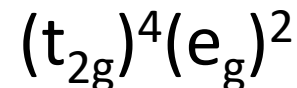
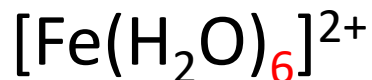
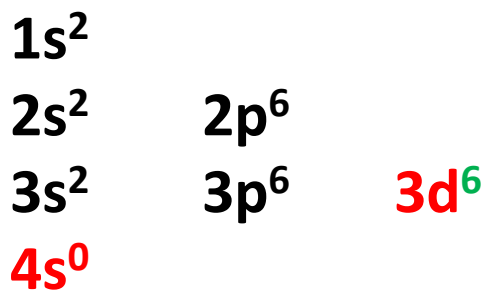
Fe (26 elétrons):



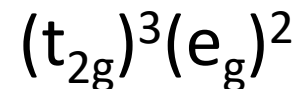
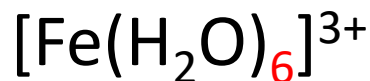
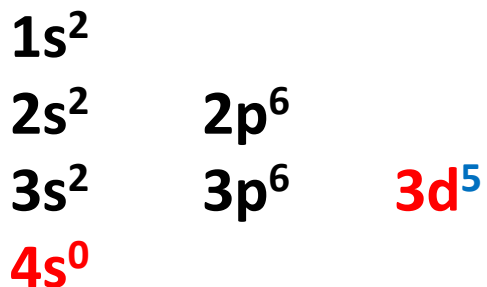
Em solução aquosa, os dois íons geram estruturas octaédricas



Fe²⁺ (24 elétrons):

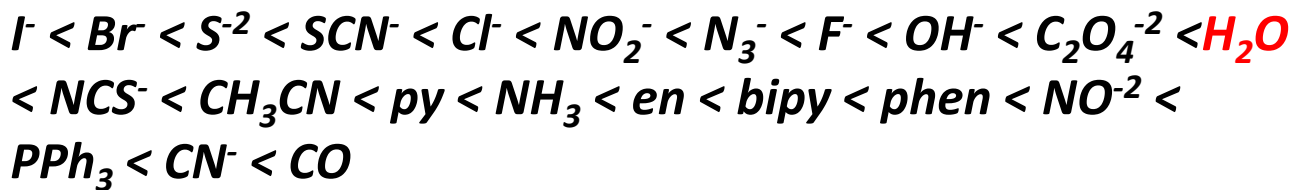


Fe³⁺ (23 elétrons):

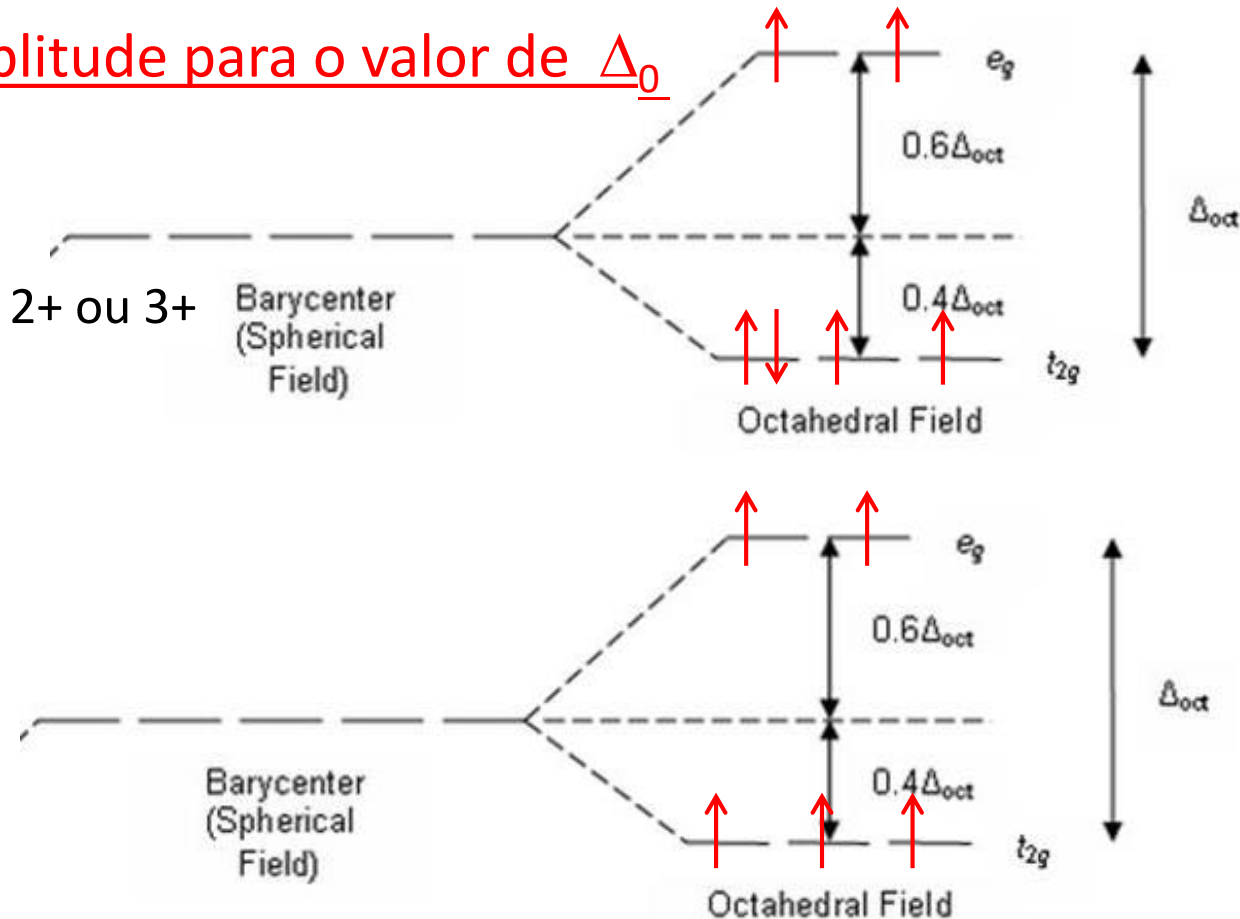
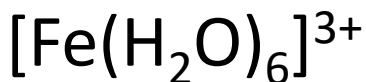
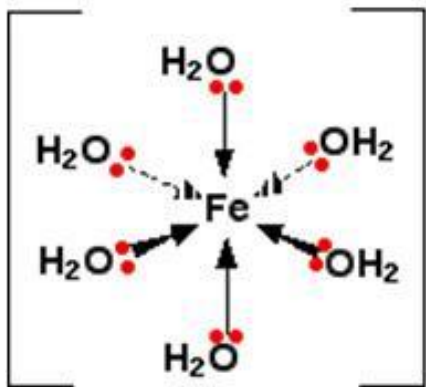
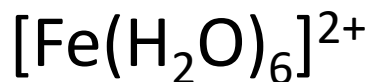


Em solução aquosa, os dois íons geram estruturas octaédricas

existe confirmação experimental



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



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



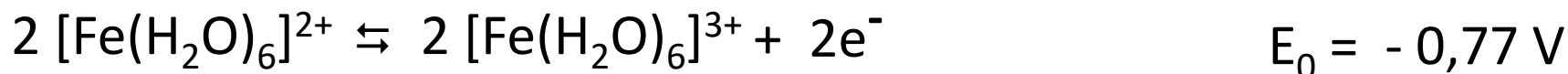
LEMBRE>> E_0 se refere ao potencial padrão de redução (em relação ao H_2)



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



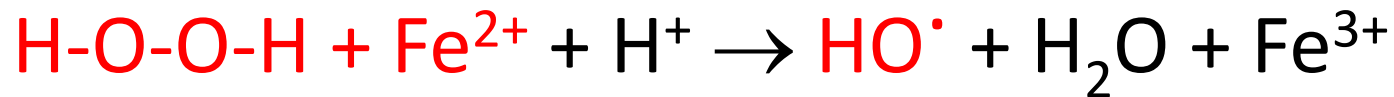
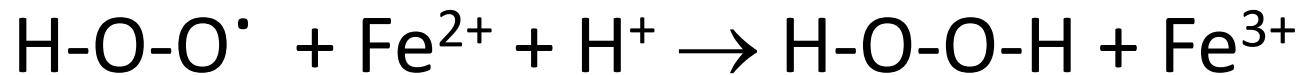
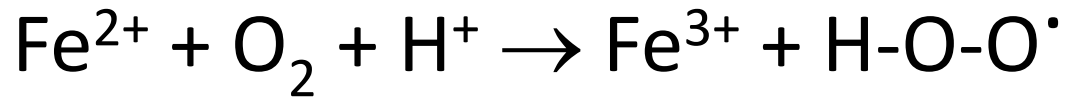
>> A oxidação do Fe^{2+} é espontânea:



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

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

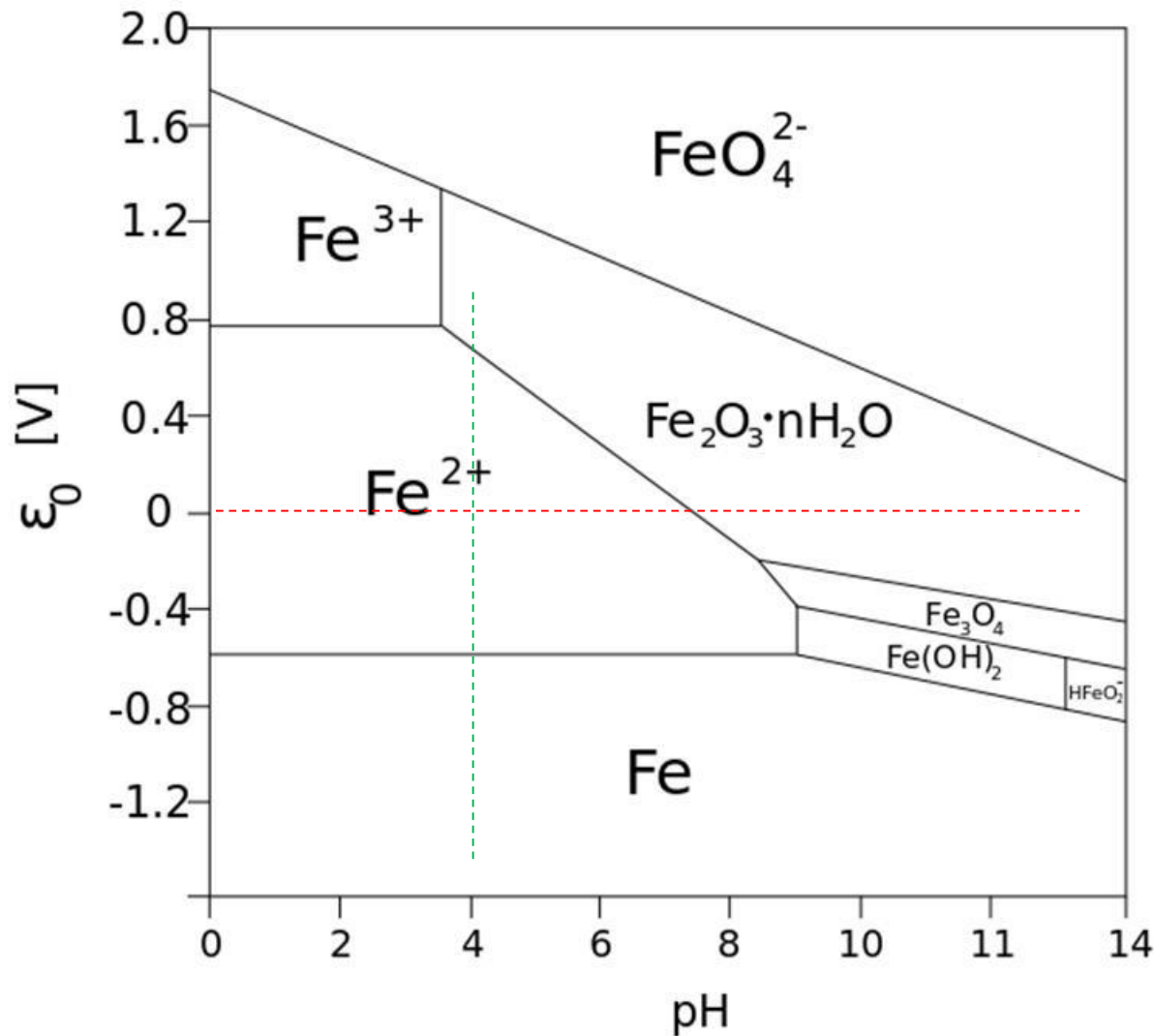
Durante a oxidação de Fe^{2+} em meio aquoso, ocorre a formação de vários intermediários que são muito importantes em sistemas biológicos



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 $\text{Fe}(\text{OH})_3$***

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

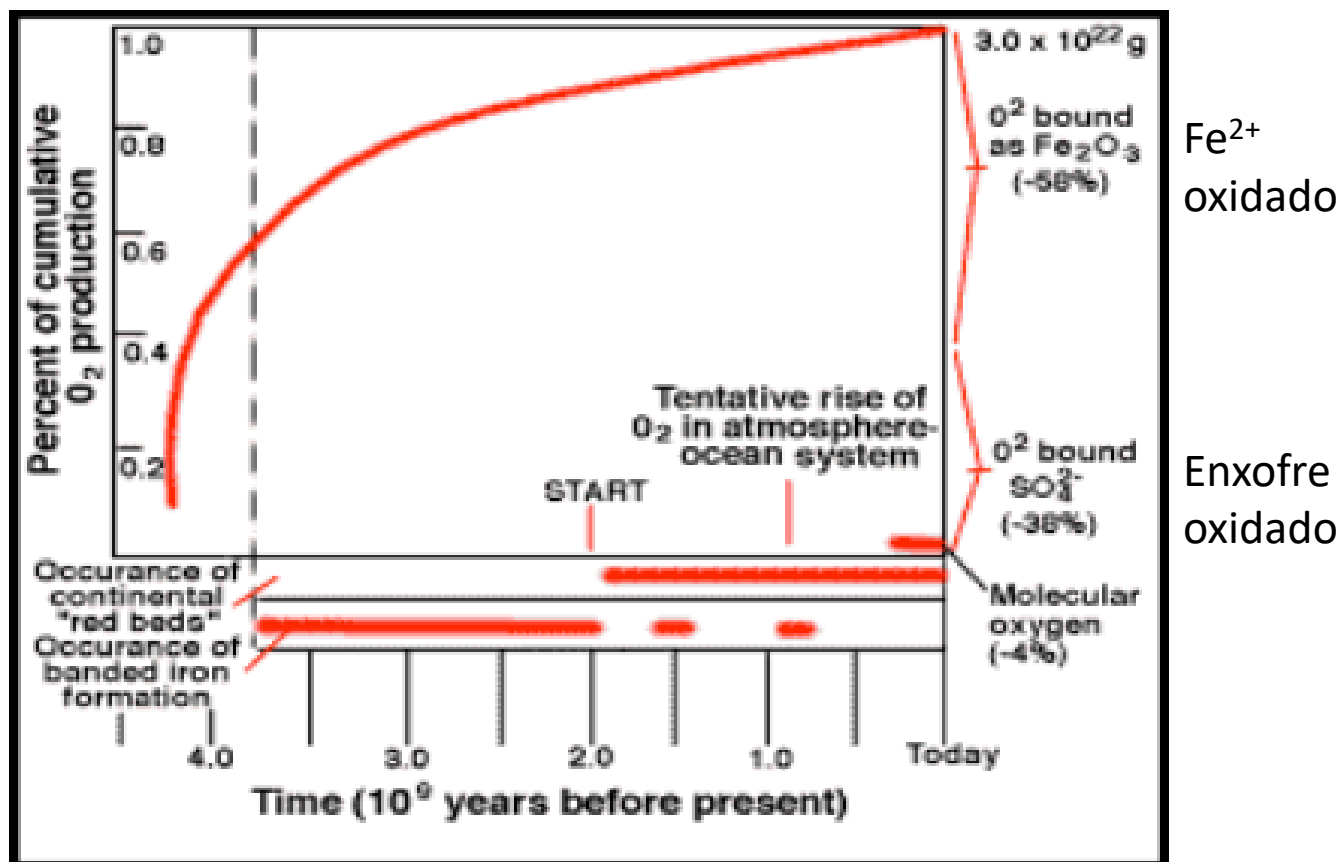


Há muito tempo não havia O_2 abundante na atmosfera

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

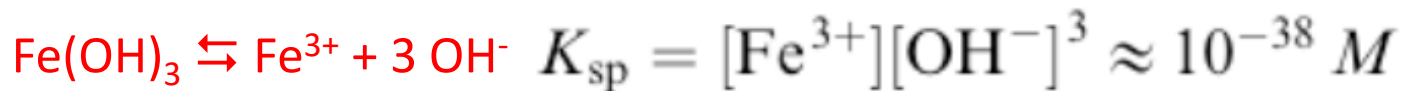
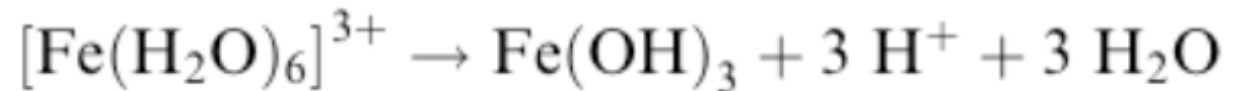
Cianobactérias fizeram fotossíntese, levando ao acúmulo de O_2 na atmosfera e o Fe^{2+} disponível foi sendo progressivamente oxidado

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 Fe^{3+} em pH 7,0

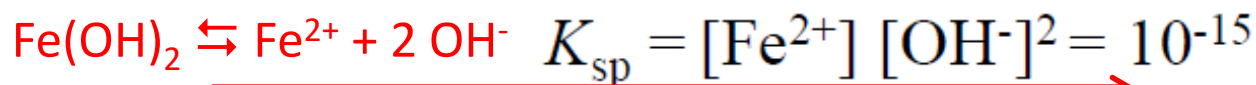
Fe^{2+} is much more soluble than Fe^{3+} in water at pH 7



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

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

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



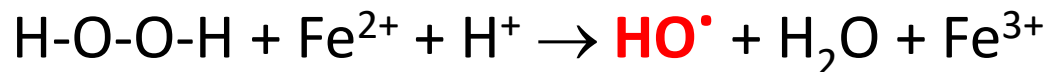
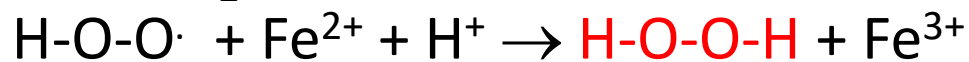
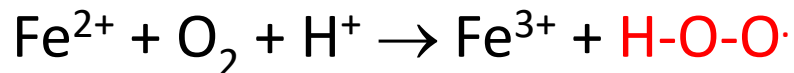
$$\text{At pH 7.0, } [\text{Fe}^{2+}] = 0.08 \text{ M}$$

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} ↑

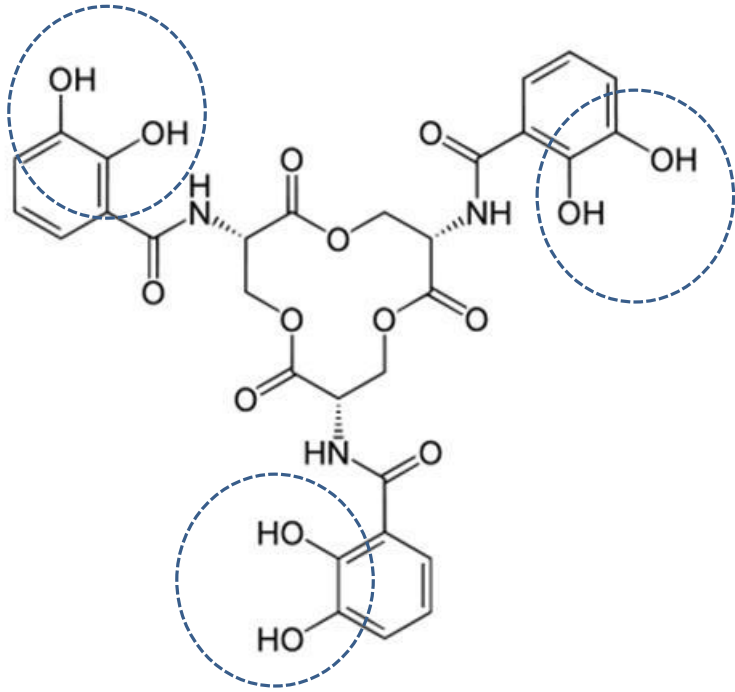
Algumas questões importantes sobre os íons Ferro em sistemas biológicos

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

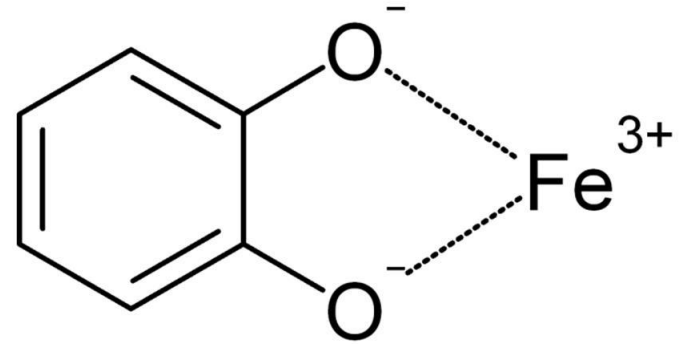
Lembre>> Fe^{2+} pode ser muito tóxico para as células



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

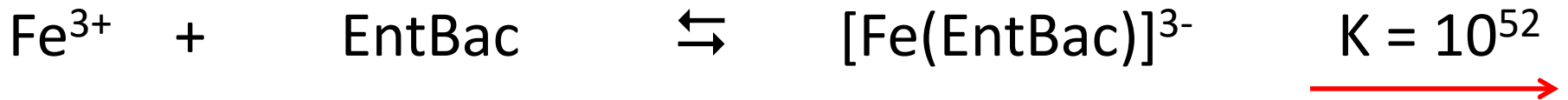


Enterobactina



Sideróforo do tipo catecolato:

Os prótons fenólicos estão ionizados e formam uma estrutura Octaédrica



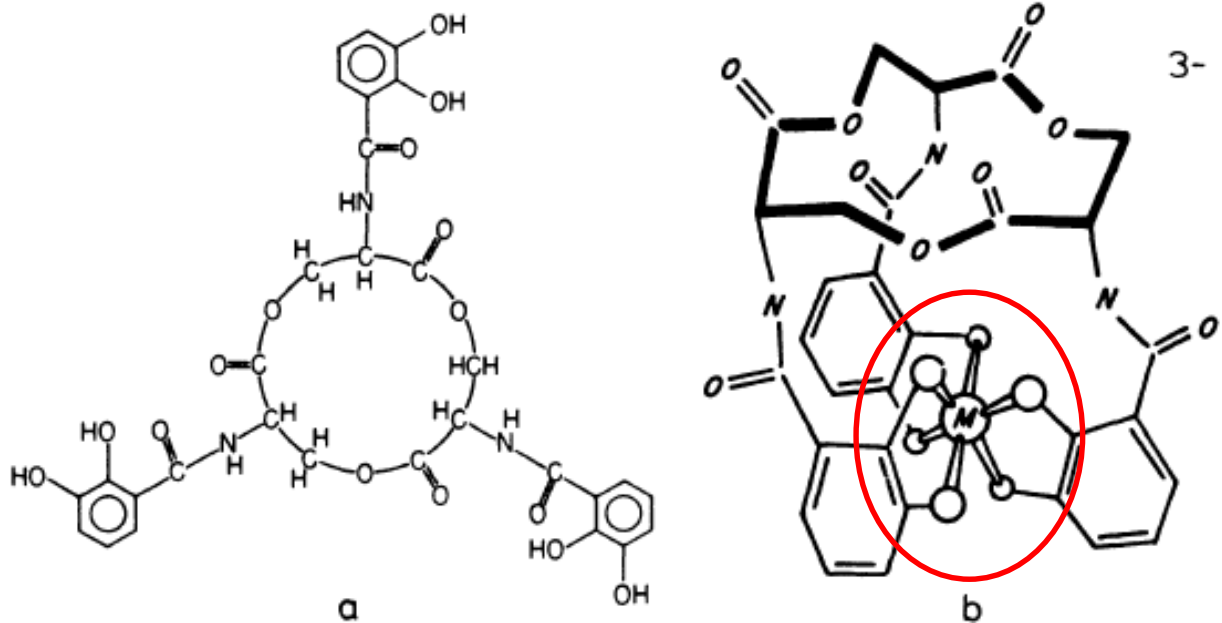
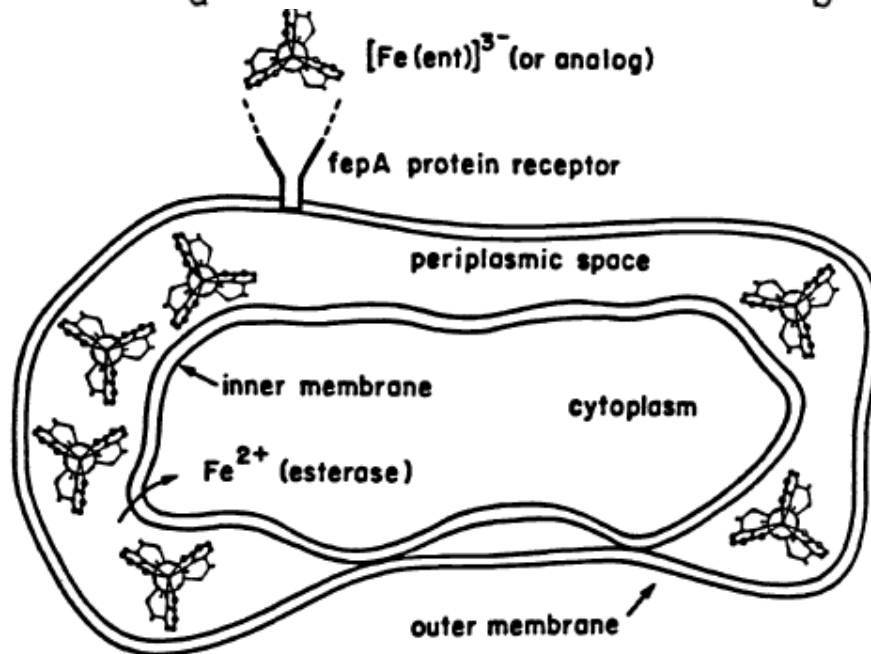


Fig. 1. Structures of
a) enterobactin and
b) ferric enterobactin.



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.