

# La constante de estabilidad del $\text{Ni}(\text{Gly}^-)_n^{(2-n)+}$

Juan Barbosa<sup>1,2\*</sup>, Alejandro Camacho<sup>1,3\*\*</sup>

## Abstract

## Keywords

aminoácidos, glicina, bioinorgánica, constantes de estabilidad

<sup>1</sup>Departamento de Química, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia

<sup>2</sup>Departamento de Física, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia

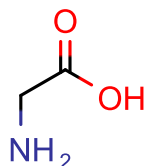
<sup>3</sup>Departamento de Física, Universidad Nacional, Bogotá, Colombia

\*Email: js.barbosa10@uniandes.edu.co

\*\*Email: a.camacho10@uniandes.edu.co

## Introducción

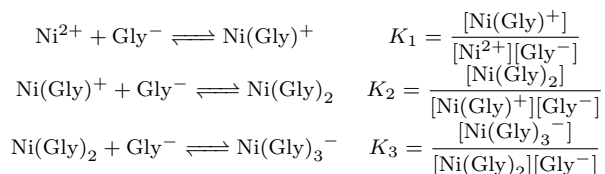
La glicina es un aminoácido cuya función es la de un inhibidor de funciones neurotransmisoras en la espina dorsal, y retina [1]. Fue descubierta en 1820 por Henri Braconnot cuando realizaba experimentos con gelatina y ácido sulfúrico. Actualmente hace parte de los 21 aminoácidos esenciales, siendo el único que no presenta quiralidad [2].



**Esquema 1.** Estructura química de la glicina.

La bioinorgánica del níquel también tiene sus peculiaridades, dado que fue el único metal de transición con periodo 3 al que no se le habían atribuido funciones biológicas para 1975. Lo anterior se debió en parte a que el níquel no presenta bandas de absorción características al coordinarse con ligandos biológicos. La perspectiva biológica del níquel cambió al descubrirse que la ureasa es una enzima de este metal [3].

En general, el níquel al igual que la mayoría de metales de transición prefiere una geometría tetraédrica. Por esta razón se tiene un número máximo de coordinación 6, sin embargo como el glicinato actúa como un ligando bidentado, es posible alcanzar únicamente tres diferentes iones en solución con constantes de equilibrio  $K_1$ ,  $K_2$  y  $K_3$ , los cuales se muestran en la Figura 1:



Con el objetivo de facilitar los cálculos posteriores se introducen las constantes de equilibrio globales:

$$\beta_n = \prod_{i=1}^{i \leq n} K_i \quad (1)$$

Usando el método de J. Bjerrum es posible calcular las constantes globales conociendo la relación entre las moles de glicinato ligado y el catión libre.

$$\begin{aligned} \tilde{n} &= \frac{\beta_1[\text{Gly}^-] + 2\beta_2[\text{Gly}^-]^2 + 3\beta_3[\text{Gly}^-]^3}{1 + \beta_1[\text{Gly}^-] + \beta_2[\text{Gly}^-]^2 + \beta_3[\text{Gly}^-]^3} \\ &= \frac{[\text{Gly}]_0 - (1 + K_a/[\text{H}^+])(C_H + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+])}{[\text{NiCl}_2]_0} \end{aligned} \quad (2)$$

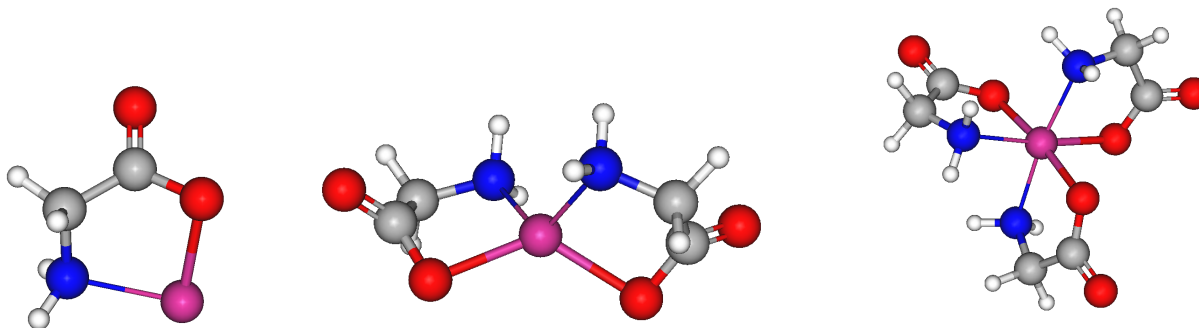
Donde  $K_a$  es la constante de acidez de la glicina,  $C_H$  la concentración de protones debido al ácido nítrico, y el factor  $K_a/[\text{H}^+](\dots)$  corresponde con la concentración de glicina libre  $[\text{Gly}^-]$ . Reescribiendo la ecuación se obtiene:

$$\frac{\tilde{n}}{(1 - \tilde{n})[\text{Gly}^-]} = \beta_1 + \frac{(2 - \tilde{n})}{(1 - \tilde{n})}[\text{Gly}^-]\beta_2 + \frac{(3 - \tilde{n})}{(1 - \tilde{n})}[\text{Gly}^-]^2\beta_3 \quad (3)$$

Para la realización del análisis se toman dos aproximaciones importantes. En primer lugar el coeficiente de actividad  $\gamma$  se asume constante a lo largo del experimento dado que la contribución de los iones distintos al nitrato es despreciable, pues estos últimos se trabajan con al menos tres órdenes de magnitud menos.

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-pH}}{\gamma_{\pm}} \quad (4)$$

En segundo lugar las concentraciones iniciales de glicinato y níquel se asumen constantes a lo largo del experimento, esto debido a que el cambio neto de volumen no supera el 5 % del volumen inicial.

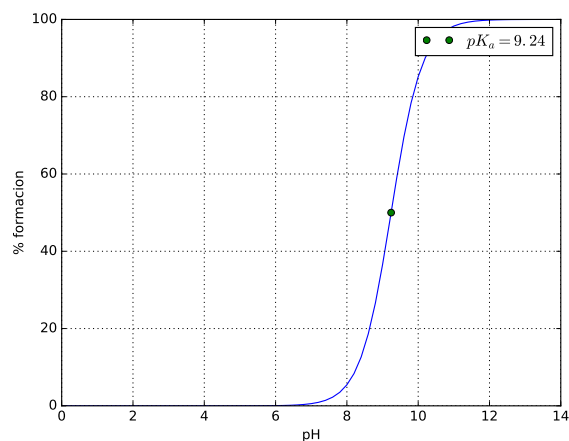


**Figura 1.** Distintos complejos de glicinato de níquel en solución. Las esferas rojas representan oxígenos, en gris se muestran los carbonos, hidrógenos en blanco, y los átomos de nitrógeno en azul.

## 1. Metodología

## 2. Resultados y Discusión

Con el objetivo de obtener un valor estimado para la constante de acidez de la glicina se llevó a cabo una simulación de protonación sobre la molécula. Con lo cual se obtuvieron 71 puntos que posteriormente fueron usados en una interpolación cúbica con el objetivo de encontrar el valor de pH para el cual el porcentaje de formación corresponde con 50 %.



**Figura 2.** Simulación de la constante de acidez de la glicina.

## 3. Preguntas

### 3.1 Dibujar todos los isómeros ópticos y geométricos de los tres complejos de

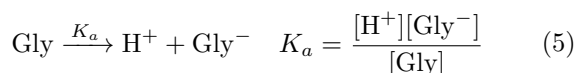
3.1.1  $[\text{Ni}(\text{Gly}^-)]^+$

3.1.2  $[\text{Ni}(\text{Gly}^-)_2]$

3.1.3  $[\text{Ni}(\text{Gly}^-)_3]^-$

### 3.2 Derivar la ecuación 11

La glicina se deprotona dando lugar a la siguiente reacción:



Aplicando logaritmo a ambos lados y multiplicando por -1 se obtiene una ecuación para el  $pK_a$ .

$$pK_a = -\log K_a = -\log [\text{H}^+] - \log \left( \frac{[\text{Gly}^-]}{[\text{Gly}]} \right) \quad (6)$$

Considerando la conservación de carga en la solución:

$$[\text{Gly}^-] = [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] - [\text{OH}^-] \quad (7)$$

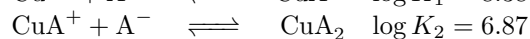
Aplicando conservación de la masa:

$$[\text{Gly}] = [\text{Gly}_0] - [\text{Gly}^-] = [\text{Gly}_0] - ([\text{H}^+] + [\text{Na}^+] - [\text{OH}^-]) \quad (8)$$

Reemplazando las ecuaciones anteriores en la Ecuación 6.

$$pK_a = -\log [\text{H}^+] - \log \left( \frac{[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] - [\text{OH}^-]}{[\text{Gly}_0] - ([\text{H}^+] + [\text{Na}^+] - [\text{OH}^-])} \right)$$

**3.3 Se prepara una disolución por mezclar de 100 mL de glicina (0.2 M) y 100 mL de  $\text{Cu}^{2+}$  (0.2 M), el pH se ajustó a 7 con una solución de NaOH. Calcule los porcentajes aproximados del ion  $\text{Cu}^{2+}$  original, así como los actuales después de efectuar la mezcla,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuA}^+$ , y  $\text{CuA}_2$  en la solución. Use  $pK_a$  de 9.60 para la glicina y las siguientes constantes de estabilidad**



**3.4 Se desea determinar las constantes de formación ( $K_1$ ,  $K_2$  y  $K_3$ ) para los complejos de coordinación de etilendiamina, a  $\text{Ni}^{2+}$  formando los complejos  $[\text{Ni}(\text{en})]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$**

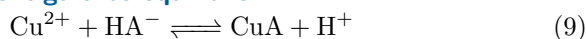
**3.4.1** Cómo determinaría el primer y segundo  $pK_a$  de la etilendiamina?

**3.4.2** Defina estos dos valores de  $pK_a$ . ¿Cuál de los dos sería el más grande?

**3.4.3** Cuáles titulaciones realizaría para determinar las constantes de estabilidad  $K_1$ ,  $K_2$  y  $K_3$ ? Explique brevemente. El procedimiento difiere de lo utilizado en este experimento?

**3.4.4** Qué valor esperaría sea más grande, el de  $K_1$  o el de  $K_2$ ?

**3.5 Considere la coordinación del ligando tridentado iminodiacetato al ion  $\text{Cu}^{2+}$ . Cuando se agrega la forma monoprotonada del iminodiacetato, a una solución acuosa de  $\text{Cu}^{2+}$ , se establece rápidamente el siguiente equilibrio:**



## 4. Conclusiones

### Notas y Referencias

- [1] *Glycine*; Encyclopedic Reference of Genomics and Proteomics in Molecular Medicine; Springer Berlin Heidelberg: Berlin. Heidelberg, 2006; pp 703.
- [2] *Glycine*; Encyclopedia of Astrobiology; Springer Berlin Heidelberg: Berlin. Heidelberg, 2015; pp 994.
- [3] Kaim, W.; Schwederski, B.; Klein, A. *Bioinorganic chemistry: Inorganic elements in the chemistry of life - an introduction and guide*, 2nd ed.; Wiley-Blackwell (an imprint of John Wiley & Sons Ltd): Oxford, United Kingdom, **2011**; p 300.