

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

Juan Barbosa^{1,2*}, Alejandro Camacho^{1,3**}

Abstract

Las constantes de equilibrio para los distintos complejos de níquel y glicinato se determinan en $K_1 = \text{M}^{-1}$, $K_2 = \text{M}^{-1}$, $K_3 = \text{M}^{-1}$. Los valores son obtenidos usando el método de Rossotti de mediciones de pH. El coeficiente de actividad se asume constante y fijo por la concentración de nitrato de potasio en solución. Las constantes son analizadas en función del tamaño de las moléculas e interacciones electrostáticas.

Keywords

aminoácidos, glicina, bioinorgánica, constantes de estabilidad

¹Departamento de Química, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia

²Departamento de Física, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia

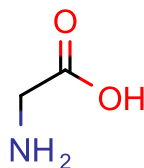
³Departamento de Física, Universidad Nacional, Bogotá, Colombia

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

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

Introducción

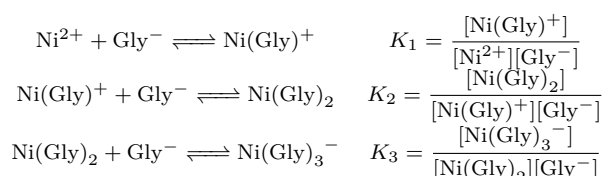
La glicina es un aminoácido cuya función es la de un inhibidor de funciones neurotransmisoras en la espina dorsal, y retina [1]. Fue descubierta en 1820 por Henri Braconnot cuando realizaba experimentos con gelatina y ácido sulfúrico. Actualmente hace parte de los 21 aminoácidos esenciales, siendo el 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 octaédrica. 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 γ 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.

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

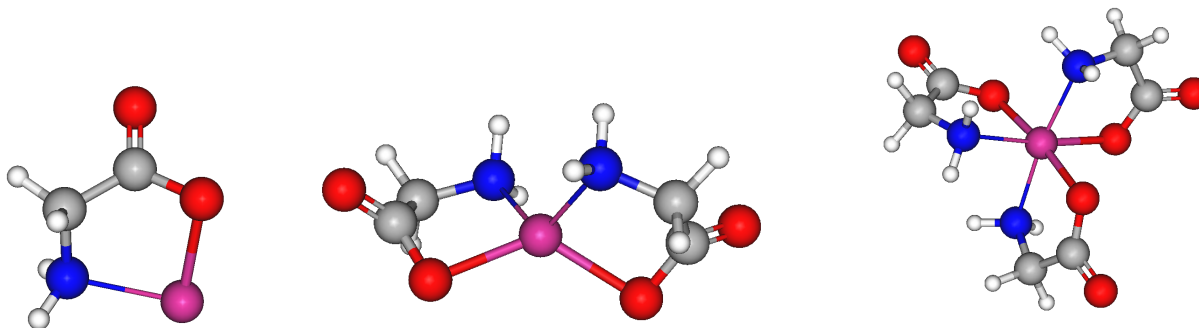


Figura 1. Distintos complejos de glicinato de níquel en solución. Las esferas rojas representan oxígenos, en gris se muestran los carbonos, hidrógenos en blanco, y los átomos de nitrógeno en azul.

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.

1. Metodología

Una solución de 100 mL de NaOH es preparada a partir de ___ g de la base sólida, la solución se estandariza usando ___ mL de NaOH en ___ g de ftalato ácido de potasio. Se establece la concentración de la solución en _____. Usando ___ mL de NaOH (___ M) y ___ g de glicina se obtiene el glicinato de sodio, que posteriormente es aforado a 20 mL.

Usando un beaker se prepara una solución que contiene ___ g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 10 mL de ácido nítrico 0.11 ± 0.1 , 100 mL de una solución de nitrato de potasio previamente preparada con concentración 0.2015 M, y 90 mL de agua. Con una bureta se adicionan alícuotas de 0.2 mL de glicinato de sodio a la solución hasta completar 10 mL.

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 %. Los datos obtenidos de la simulación con Marvin y el algoritmo de interpolación se encuentran disponibles en [GitHub](#)¹.

3. Preguntas

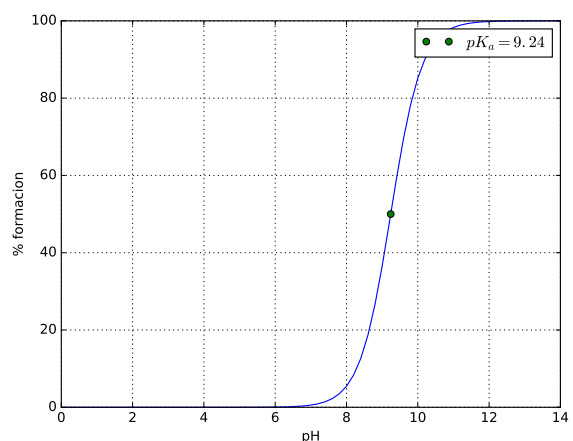


Figura 2. Simulación de la constante de acidez de la glicina.

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

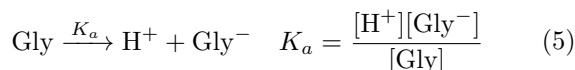
3.1.1 $[\text{Ni}(\text{Gly}^-)]^+$

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:

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

¹<https://github.com/jsbarbosa/study-happiness/tree/master/Lab%20Inorganica/7-Aminoacidos>

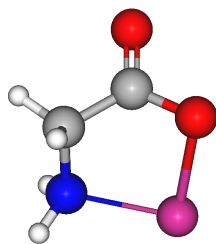


Figura 3. Único isómero posible



Figura 4. Isómeros trans y cis.

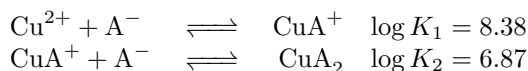
Aplicando conservación de la masa:

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

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 Cu^{2+} (0.2 M), el pH se ajustó a 7 con una solución de NaOH. Calcule los porcentajes aproximados del ion Cu^{2+} original, así como los actuales después de efectuar la mezcla, Cu^{2+} , CuA^+ , y CuA_2 en la solución. Use pK_a de 9.60 para la glicina y las siguientes constantes de estabilidad:



Usando las constantes de equilibrio:

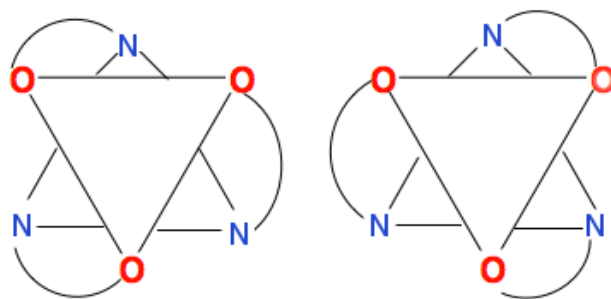
$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} \quad \log K_a = 9.60$$

$$K_1 = \frac{[\text{CuA}^+]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{A}^-]} \quad \log K_1 = 8.38 \quad (9)$$

$$K_2 = \frac{[\text{CuA}_2]}{[\text{CuA}^+][\text{A}^-]} \quad \log K_2 = 6.87$$

Sustituyendo en las concentraciones de cobre de obtiene:

$$\begin{aligned} [\text{CuA}^+] &= K_1 K_a \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{HA}]}{[\text{H}^+]} \\ [\text{CuA}_2] &= K_2 K_1 K_a \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{HA}]^2}{[\text{H}^+]^2} \end{aligned} \quad (10)$$

Figura 5. Isómero δ y λ

Teniendo en cuenta las leyes de conservación:

$$\begin{aligned} [\text{Cu}^{2+}]_0 &= [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuA}^+] + [\text{CuA}_2] \\ 2[\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuA}^+] + [\text{H}^+] &= [\text{A}^-] + [\text{Cl}^-] \end{aligned} \quad (11)$$

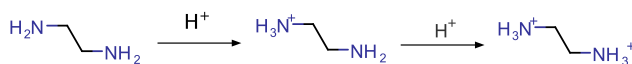
3.4 Se desea determinar las constantes de formación (K_1 , K_2 y K_3) para los complejos de coordinación de etilendiamina, a Ni^{2+} formando los complejos $[\text{Ni}(\text{en})]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$

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

Es posible obtener los valores de pK_a usando una titulación potenciométrica. A partir de los valores obtenidos se puede calcular numéricamente los puntos de inflexión de las curvas usando segundas derivadas [4].

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

Sean K_{a1} y K_{a2} las constantes de acidez de la etilendiamina, donde K_{a1} es la de menor valor. Existen dos posibles posiciones de protonación debido al pH. Existen entonces 3 regiones: a pH básico donde la etilendiamina se encuentra en su forma molecular (pK_{a2}), una región intermedia en donde una de las dos aminas tiene carga y la última a pH ácido donde las dos aminas estarán protonadas (pK_{a1}).



Esquema 2. Posibles estructuras de la etilendiamina dependiendo del pH.

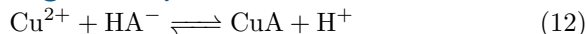
3.4.3 Cuáles titulaciones realizaría para determinar las constantes de estabilidad K_1 , K_2 y K_3 ? Explique brevemente. El procedimiento difiere de lo utilizado en este experimento?

Es posible realizarlo de la misma forma siendo el análisis posterior basado en el método de J. Bjerrum, adicionalmente es posible obtener información sobre la estructura del complejo usando una titulación y posterior determinación en UV-vis, siendo el segundo método recomendado para concentraciones más bajas [4].

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

Debido a que la facilidad de acomplejamiento con el metal depende de la carga del catión, se espera la misma dependencia que se observa con los complejos de glicinato de níquel. De esta forma $K_1 > K_2$.

3.5 Considere la coordinación del ligando tridentado iminodiacetato al ion Cu^{2+} . Cuando se agrega la forma monoprotonada del iminodiacetato, a una solución acuosa de 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.
- [4] Babić, S.; Horvat, A. J. M.; Mutavdzic Pavlovic, D.; Kastelan-Macan, M. Determination of pKa values of active pharmaceutical ingredients. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. Published Online: Dec 2007, 26 (11), 1043–1061.