

La Chimica dei Metalli di Interesse Biologico:

Il Sistema Rame-Glicina

Come introduzione all'esperienza è innanzitutto necessario possedere alcune nozioni sul concetto di acidi e basi. I richiami introduttivi alla teoria pertinente si trovano nell'esperienza '**Conoscere gli acidi e le basi**', a cui si rimanda prima di proseguire la lettura.

Gli acidi e le basi in soluzione acquosa: Il prodotto ionico dell'acqua

Un problema di notazione

Esiste una relazione precisa fra la K_a di un acido e la K_b della sua base coniugata (o la K_b di una base e la K_a del suo acido coniugato). Si ha infatti che il loro prodotto è uguale ad una costante, e tale costante è il prodotto ionico dell'acqua.

$$K_a \cdot K_b = K_w$$

$$\text{Dove } K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Siccome K_w è costante a temperatura costante, definire la K_a di un acido permette di definire automaticamente anche la K_b della sua base coniugata. Ovvero, dicendo che per l'acido acetico (CH_3COOH) la K_a è 10^{-4} , automaticamente si deriva che la K_b per lo ione acetato (CH_3COO^-) è 10^{-10} .

Ma si ha anche questo: se l'ammoniaca (NH_3) ha una K_b di 10^{-5} , allora la K_a del suo acido coniugato, lo ione ammonio (NH_4^+) è pari a 10^{-9} .

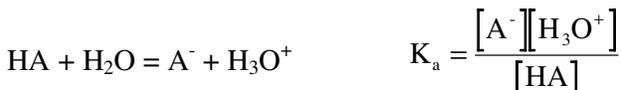
Oggi si tende a non utilizzare più le K_b , ma solo le K_a .

Questo significa che si tende a considerare per le sostanze acide le loro K_a , per le sostanze basiche le K_a degli acidi coniugati.

In altre parole, per le basi non si indica più l'equilibrio di dissociazione basica



Ma l'equilibrio di dissociazione del suo acido coniugato

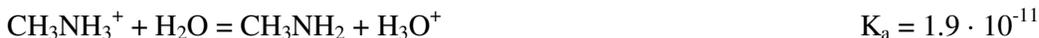


Esempio:

Per la Metilammina (CH_3NH_2), al posto dell' equilibrio di dissociazione basica



Scriviamo l'equilibrio di dissociazione acida dell'acido coniugato

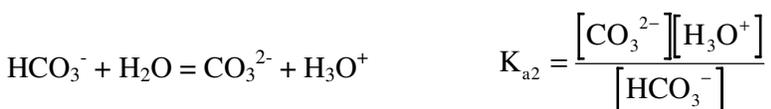
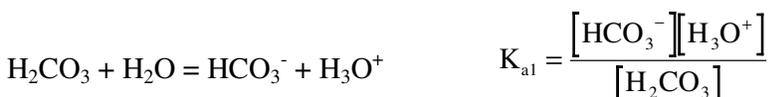


Come si vede, $K_a \cdot K_b = 10^{-14}$

MAGGIORE É LA K_b DI UNA BASE, MINORE SARÀ LA K_a DEL SUO ACIDO CONIUGATO

Gli acidi poliprotici

Si definiscono acidi poliprotici quegli acidi che sono in grado di rilasciare più di un protone. Sono acidi poliprotici l'acido solforico (H_2SO_4) e l'acido carbonico (H_2CO_3). Un acido biprotico, ad esempio H_2CO_3 , possiede due protoni acidi, il che significa che darà origine a due equilibri di dissociazione acida, ognuno caratterizzato da una sua precisa costante di acidità.



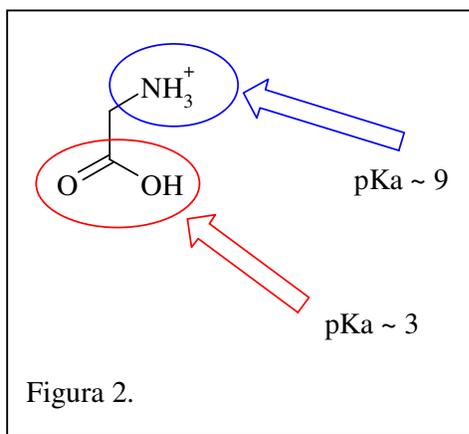
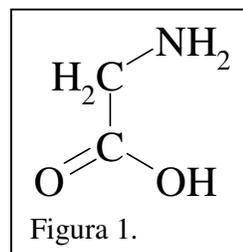
In generale, passando dalla K_{a1} alla K_{a2} (e alla K_{a3} se triprotico e così via) il valore DIMINUISCE. Questo significa che il primo protone è più acido, il secondo meno, il terzo ancor meno e così via. Questo è logico: se pensiamo all'acido carbonico, mentre il primo protone (carico +) viene rimosso da una sostanza neutra, il secondo viene rimosso da una sostanza carica – per darne una carica 2-. Per ragioni elettrostatiche, il secondo protone si staccherà più difficilmente.

Stessa cosa vale per le basi. Se una sostanza ha due gruppi basici (es. $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ etilendiammina) allora il primo gruppo verrà protonato molto facilmente, ma il secondo protone dovrà legarsi ad una molecola già carica positivamente, e quindi farà più fatica determinando una diminuzione di basicità. In definitiva, $K_{b1} > K_{b2} > K_{b3}$ ecc. (via via meno basica).

DI NUOVO, MAGGIORE É LA K_b DI UN COMPOSTO, MINORE SARÁ LA K_a DEL SUO ACIDO CONIUGATO

Un caso “complicato”: il caso degli amminoacidi

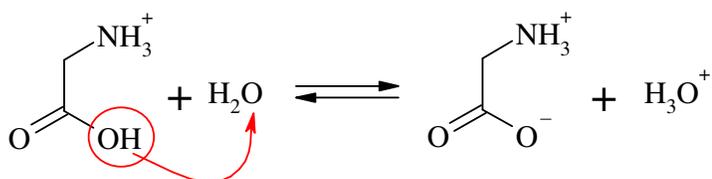
Arriviamo al caso un po' più complesso. Gli amminoacidi si chiamano così perché sono molecole che contengono un gruppo acido (tipo acido acetico) e un gruppo basico (tipo ammina o ammoniaca). Essi sono di fatto acidi BIPROTICO. L'amminoacido naturale (ovvero contenuto nelle sostanze naturali, proteine ad esempio) più semplice è la glicina (figura 1).



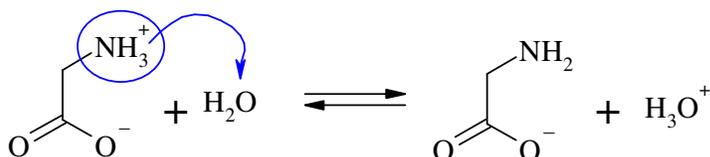
Partiamo col considerare la glicina disciolta in una soluzione fortemente acida. Il suo gruppo carbossilico acido e il suo gruppo amminico basico saranno protonati come in figura 2. La molecola porta complessivamente una carica positiva.

Se ora alziamo il pH (ad esempio titolando con NaOH), ovvero riduciamo l'acidità della soluzione, rendiamo possibile la rimozione del primo protone. Ma quale è il primo protone che dissocia? Dissocerà il protone più acido, ovvero quello con la K_a più alta, o meglio quello con la pK_a più bassa.

Come si vede in figura 2, il gruppo avente pK_a più bassa è quello carbossilico, e pertanto il primo equilibrio di dissociazione sarà quello qui riportato:

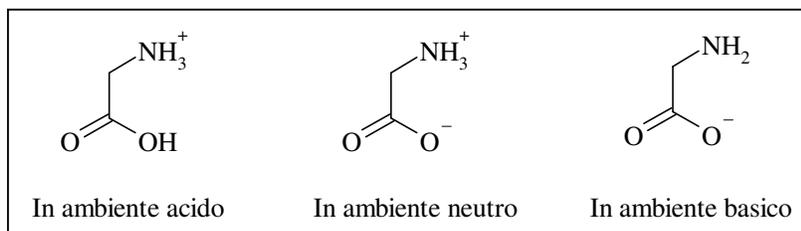


Via via che l'acidità della soluzione viene ridotta, sarà possibile anche la rimozione del secondo protone, e quindi la dissociazione dell'idrogeno legato al gruppo meno acido (o, se volete, più basico), come riportato qui sotto:



Adesso, osserviamo le cariche. In ambiente acido la molecola è completamente protonata e presenta una carica + sull'atomo di azoto. In ambiente alcalino la molecola è completamente deprotonata e presenta una carica - sul

gruppo carbossilico. In ambiente neutro, la molecola che si ottiene è complessivamente neutra ma porta due cariche opposte e

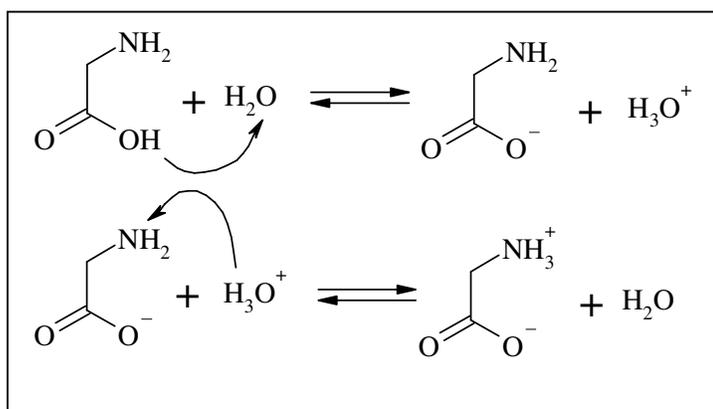


separate. Questa molecola è detta zwitterione ed è questa la forma in cui si presenta la glicina in soluzione.

Volete la prova?

Immaginate la glicina come in figura 1 quando si trova in soluzione. Inizialmente si può avere la dissociazione del gruppo più acido, per dare ioni H_3O^+ .

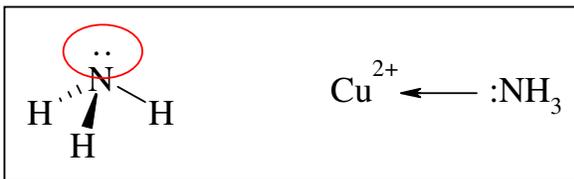
Ma immediatamente dopo, il gruppo più basico verrà protonato dall' H_3O^+ a dare, di nuovo, la molecola di glicina in forma di zwitterione!



Che cosa è un composto di coordinazione?

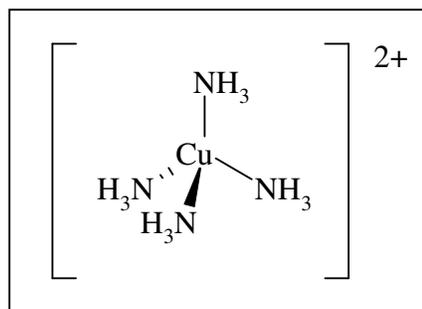
Immaginiamo di sciogliere un sale di un metallo in soluzione acquosa (es. cloruro di rame CuCl_2). Il sale dissocia negli ioni Cu^{2+} e Cl^- e a loro volta questi ioni saranno circondati, in soluzione, da molecole di acqua.

Immaginiamo ora di sciogliere nella soluzione di CuCl_2 anche una molecola che ha la capacità di donare coppie elettroniche solitarie (non impegnate in legami) a centri carichi + in grado di accoglierle. Per esempio, l'ammoniaca NH_3 o la stessa acqua possiedono coppie elettroniche di questo tipo. Esse potranno allora andarsi a legare, attraverso queste coppie di elettroni, agli ioni Cu^{2+} . Si tratterà in questo caso di una interazione di tipo elettrostatico: gli ioni positivi

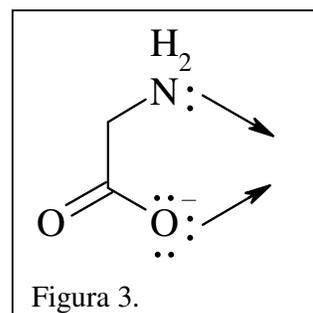


$2+$ interagiscono con le coppie di elettroni cariche negativamente. Il legame che si forma è detto **LEGAME DI COORDINAZIONE**

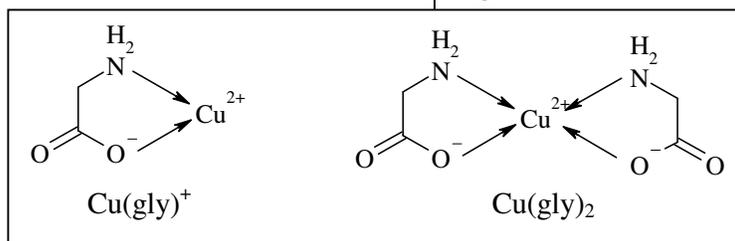
Ad esempio, se sono disponibili un numero sufficiente di molecole di ammoniaca, ad esempio 4 molecole per ogni ione Cu^{2+} , potrà formarsi la specie $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. Tale molecola si chiama **COMPOSTO DI COORDINAZIONE O COMPLESSO**.



Che cosa fa la glicina nei confronti del Cu^{2+} ? La glicina deprotonata, come si vede in figura, di coppie elettroniche utilizzabili per legare il Cu^{2+} ne possiede due, ovvero può funzionare contemporaneamente in modo analogo a due molecole di ammoniaca.



Con queste coppie elettroniche può andarsi a legare agli ioni rame formando le due specie $\text{Cu}(\text{glycinate})^+$ e $\text{Cu}(\text{glycinate})_2$ come da figura.



Il nostro esperimento comincia qui

Utilizzeremo la seguente notazione:

Glicina deprotonata: Gly

Glicina monoprotonata: GlyH

Glicina biprotonata: GlyH₂

La sintesi del complesso Cu(gly)₂*H₂O di colore azzurro intenso

In un palloncino da 100 ml si prepara una soluzione di 1 g di acetato rameico monoidrato in 15 ml di acqua distillata. Si scalda fino a 65 °C con un bagno ad acqua per sciogliere il sale di rame e si aggiungono 10 ml di alcool etilico.

Si prepara una soluzione di 0.75 g di glicina in 15 ml di acqua distillata.

A caldo, si aggiunge la soluzione di glicina a quella di acetato rameico mantenendo in agitazione. Si raffredda la soluzione a temperatura ambiente, si aggiungono 10 ml di alcol etilico per ridurre la solubilità e infine si raffredda in un bagno di ghiaccio per favorire la precipitazione del prodotto azzurro. Si filtra su imbuto Buchner.

Per ricristallizzare, il prodotto viene disciolto a caldo in 50 ml di acqua distillata e a freddo riprecipitato aggiungendo 50 ml di alcol etilico. Si filtra su Buchner e si lava con alcool etilico e quindi con acetone.

E' possibile vedere la formazione graduale del composto Cu(gly)₂ ?

Lo ione Cu²⁺ ha colore verde-azzurro pallido.

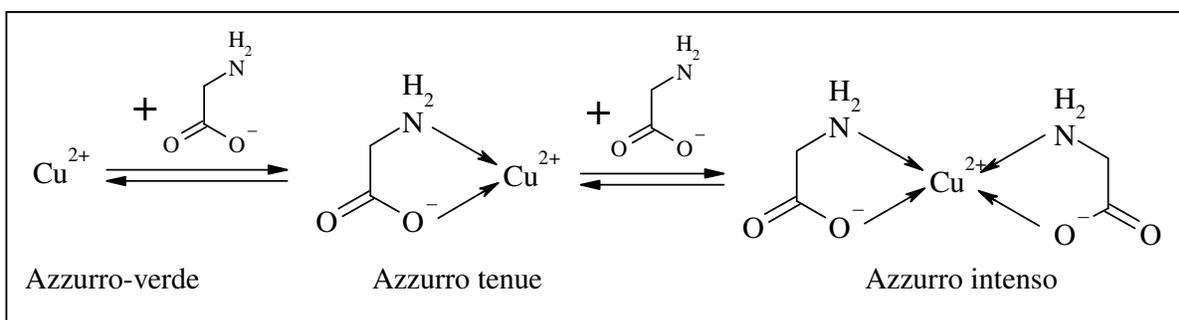
Lo ione Cu(gly)⁺ ha colore azzurro tenue

Lo ione Cu(gly)₂ ha colore azzurro

La glicina è incolore.

E' possibile vedere la formazione graduale del complesso Cu(gly)₂ precedentemente sintetizzato?

Ovvero, è possibile vedere che il Cu²⁺ lega in maniera progressiva la glicina, secondo lo schema che segue?



In teoria, potremmo aggiungere dall'esterno via via sempre più glicina ad una soluzione contenente ioni Cu^{2+} .

In realtà, si adotta questa strategia:

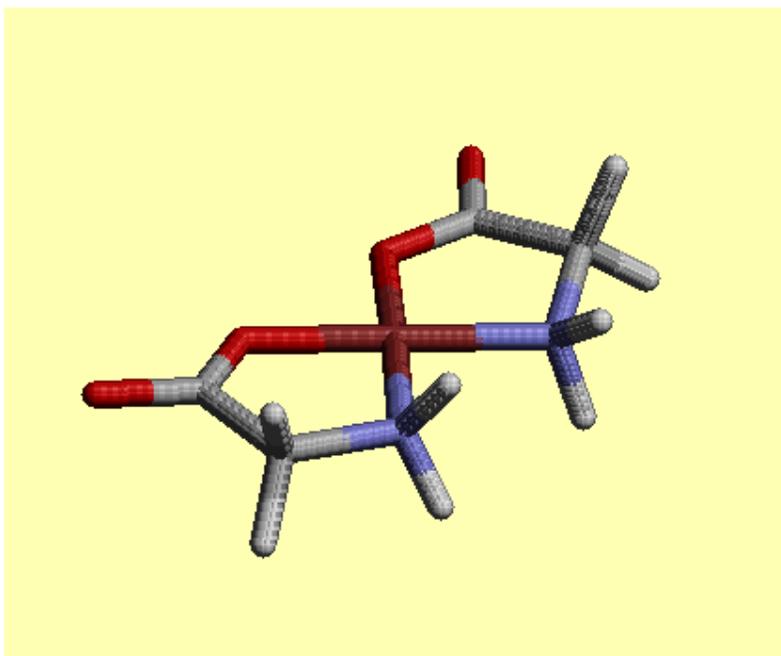
Riprepariamo, come già visto, una soluzione contenente ioni Cu^{2+} e glicina, ma stavolta acidifichiamo la soluzione in modo da protonare tutta la glicina. La glicina completamente protonata non è in grado di legare lo ione Cu^{2+} , come si vede dalla figura 3. Lo ione Cu^{2+} non è legato alla glicina e la soluzione risulterà azzurra-verde.

Aggiungendo NaOH (il pH aumenta), spostiamo l'equilibrio verso la forma deprotonata della glicina, che diviene disponibile e può andare a legare il Cu^{2+} .

In pratica, aumentiamo la quantità di gly riducendo la quantità di GlyH_2 e GlyH .

Per vedere la formazione, allora, andremo a valutare la radiazione assorbita da una soluzione di rame + glicina all'aumentare del pH.

IN ALTRE PAROLE, VEDREMO LA FORMAZIONE GRADUALE DEL COMPLESSO $\text{Cu}(\text{gly})_2$ VALUTANDO IL COLORE DELLA SOLUZIONE.



cis-Cu(Gly)₂