

ASPECTOS ATÓMICOS DEL HIERRO EN LA VIDA DEL HOMBRE (final)

Los venenos del hierro

Hasta ahora hemos seguido, desde el interior, el comportamiento del ion ferroso, la joya de nuestra corona, en su papel vitalizador, esto es, captando al oxígeno, ya como aducto, ya integrándolo en una formación octaédrica normal, para así transportarlo a los diferentes tejidos de nuestro cuerpo. Sin embargo, hemos de tener en cuenta que el mecanismo explicado no sólo afecta al oxígeno, sino a otras muchas moléculas gaseosas, que dispongan de una distribución electrónica apropiada para la formación de enlaces coordinados, y por lo tanto el oxígeno puede entrar en competición con desventaja frente a ellos; es evidente que los únicos perjudicados somos nosotros que nos jugamos la vida. Hasta hace cuestión de 50 años, el sistema más empleado por los norteamericanos para suicidarse era la inhalación del monóxido de carbono desprendido por los tubos de escape de los vehículos dentro de garajes cerrados.

Vamos a introducirnos dentro de la cavidad, y observar el comportamiento del ion ferroso, enganchado al hemo y algo encima de su plano, y con el seguro superior de la histidina proximal, cuando por su parte inferior se le aproxima una molécula pequeña y extremadamente incordiante como el monóxido de carbono.

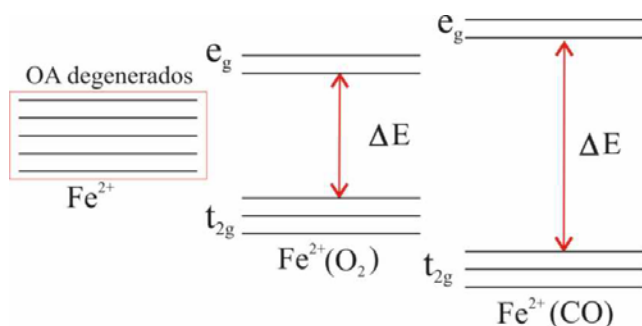


Fig.47

Esta molécula dispone de 14 electrones en total y 10 en el nivel externo, con un orden de enlace de 3, y está en el extremo de la serie espectroquímica, lo que indica su gran actividad, capaz de desdoblar los orbitales atómicos del ion ferroso mucho más que el propio oxígeno (fig.47).

Este hecho desencadena una serie de acciones:

- El ion ferroso dispone sus seis electrones en los tres orbitales de menor energía, con lo cual forma un complejo de orbital interno, con menor radio y diamagnético.
- Al disminuir su radio, desciende tal como ocurriría con el oxígeno, provocando el efecto Rube Goldberg
- Sin embargo el ángulo Fe-C-O será de 180° , por proceder de una molécula con un triple enlace, dos π y uno σ , como el CO.
- La distancia de enlace Fe-C es menor que en el caso Fe-O, aproximadamente de $1,8\text{\AA}$, lo cual implica una mayor intensidad de la fuerza de enlace (fig.48).

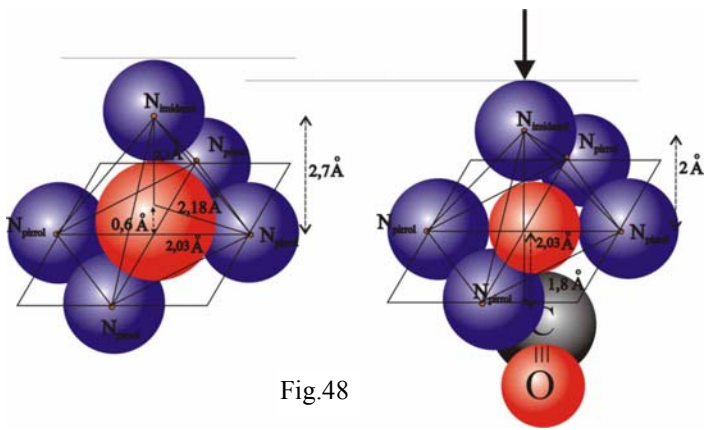


Fig.48

e) Esta mayor fuerza de enlace, y menor energía, está justificada por la posibilidad de formación de estructuras resonantes tales como $\text{Fe}=\text{C}=\text{O}$ y $\text{Fe}-\text{C}=\text{O}$. En el primer caso, el carbono debilita su enlace con el oxígeno pues debe dejar un orbital p libre para formar el enlace π con el orbital d del metal

Sin embargo los estudios de Coleman y colaboradores, de 1999, con medidas experimentales, sobre el enlace entre la mioglobina y el CO, implican que los valores del ángulo Fe-C-O, oscilan entre 120 y 140° , con una incertidumbre de $\pm 25^\circ$, ello es debido a la molécula de CO, y la posibilidad de formar otro tipo de enlaces con estructuras resonantes como se ha mencionado. La zona de influencia del CO está marcada en amarillo en la fig 49. Las distorsiones estéricas que produce el CO, sobre el plano del hemo, no sólo producen esa excepcional incertidumbre en las medidas, sino que también hacen que el átomo de oxígeno se desplace entre 0,3 y 0,6D

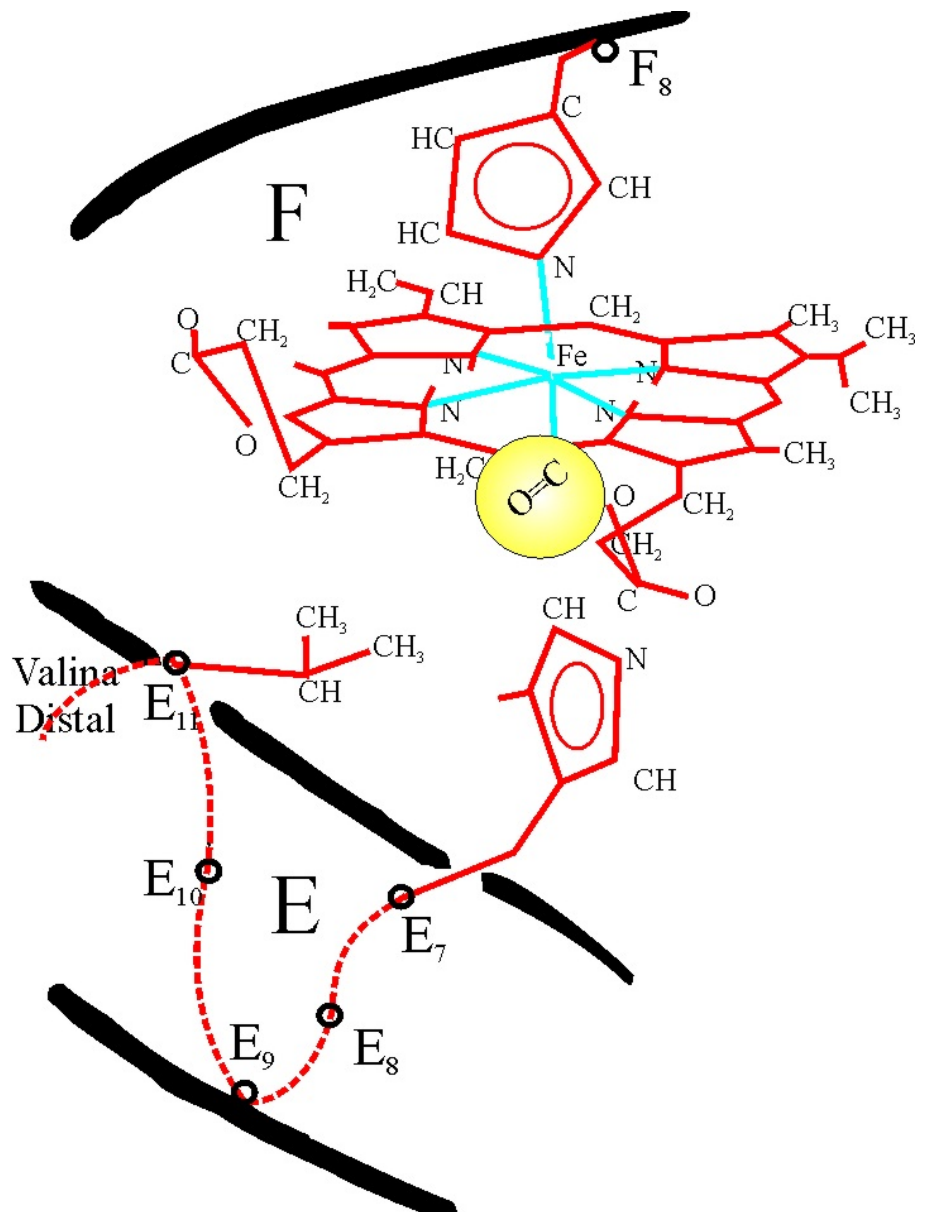


Fig.49

La formación de orbitales moleculares sigue los mismos pasos que se emplearon para el oxígeno. Los OA del ion ferroso e_g , $4s$ y $4p$, "cloarán" con los de los 6 CO, con la simetría adecuada, produciéndose 6 OME, en los que se introducirán los 12 electrones de los 6 CO, con la siguiente distribución de menor a mayor energía : $(a_{1g})^2$, $(t_{1u})^6$, $(e_g)^4$. Los t_{2g} , serán no enlazantes y albergarán los 6 electrones d del ion ferroso, formando el HOMO del complejo. Los OMNE, por orden energético $(e_g)^*$, $(a_{1g})^*$, $(t_{1u})^*$, estarán vacíos, siendo el primero de los dados el LUMO del complejo (fig.50).

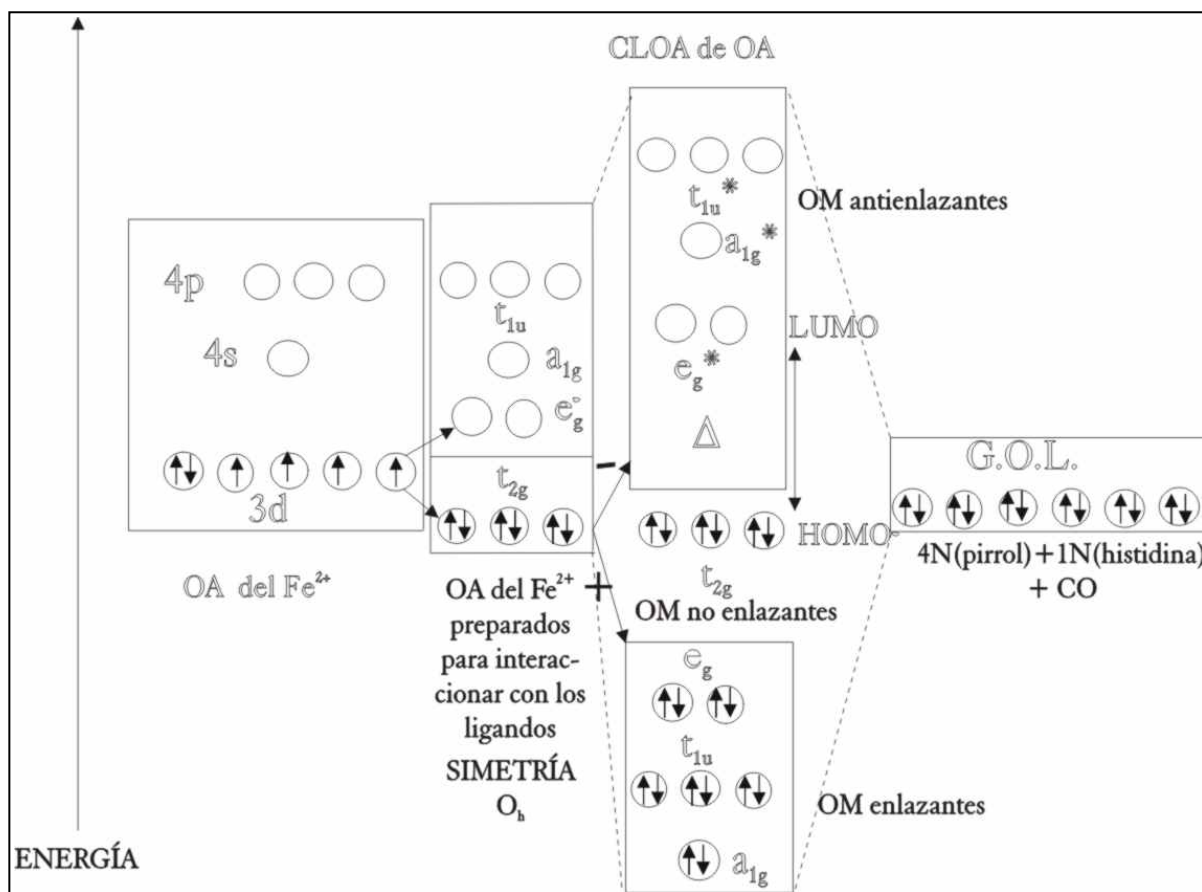


Fig.50

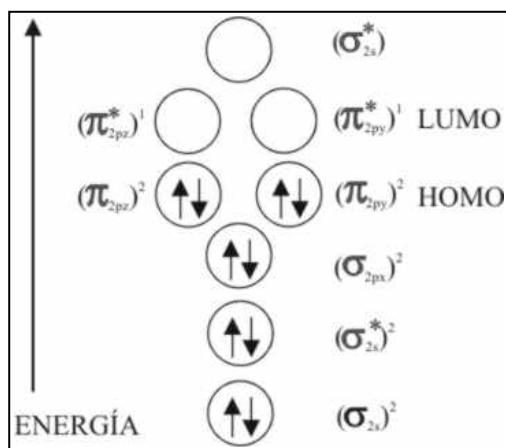


Fig.51

Aparte de estos enlaces todos ellos del tipo sigma, se va a producir una retrodonación de los electrones no enlazantes t_{2g} sobre los π antienlazantes del monóxido de carbono. Los dos átomos que forman dicha molécula disponen de 10 electrones en el nivel de valencia que deberán acondicionarse en los OM correspondientes. De la forma siguiente CO: $(KK')^4$, $(\sigma_{2s})^2$, $(\sigma_{2p})^2$, $(\pi_{2p})^4$. Su orden de enlace es 3, siendo su LUMO, el π^* muy apto, por ser perpendicular a los enlaces σ , para interactuar de forma π con los t_{2g} no enlazantes del metal que posean la simetría adecuada (fig.51).

De esta forma, la combinación lineal (CLOA) de los ONE t_{2g} del Fe^{2+} con otros 3 t_{2g} del CO, producirán 3 OM t_{2g} enlazantes de menor energía que los procedentes del metal y otros 3 t_{2g}^* de mayor energía que en este caso no alcanzan gran importancia pues no se ocuparán. Por lo tanto los 6 electrones del metal que integraban el HOMO t_{2g} no enlazante, cuando no se consideraba la interacción π pasan a ser un nuevo HOMO t_{2g} π enlazante al tenerla en cuenta (fig.52).

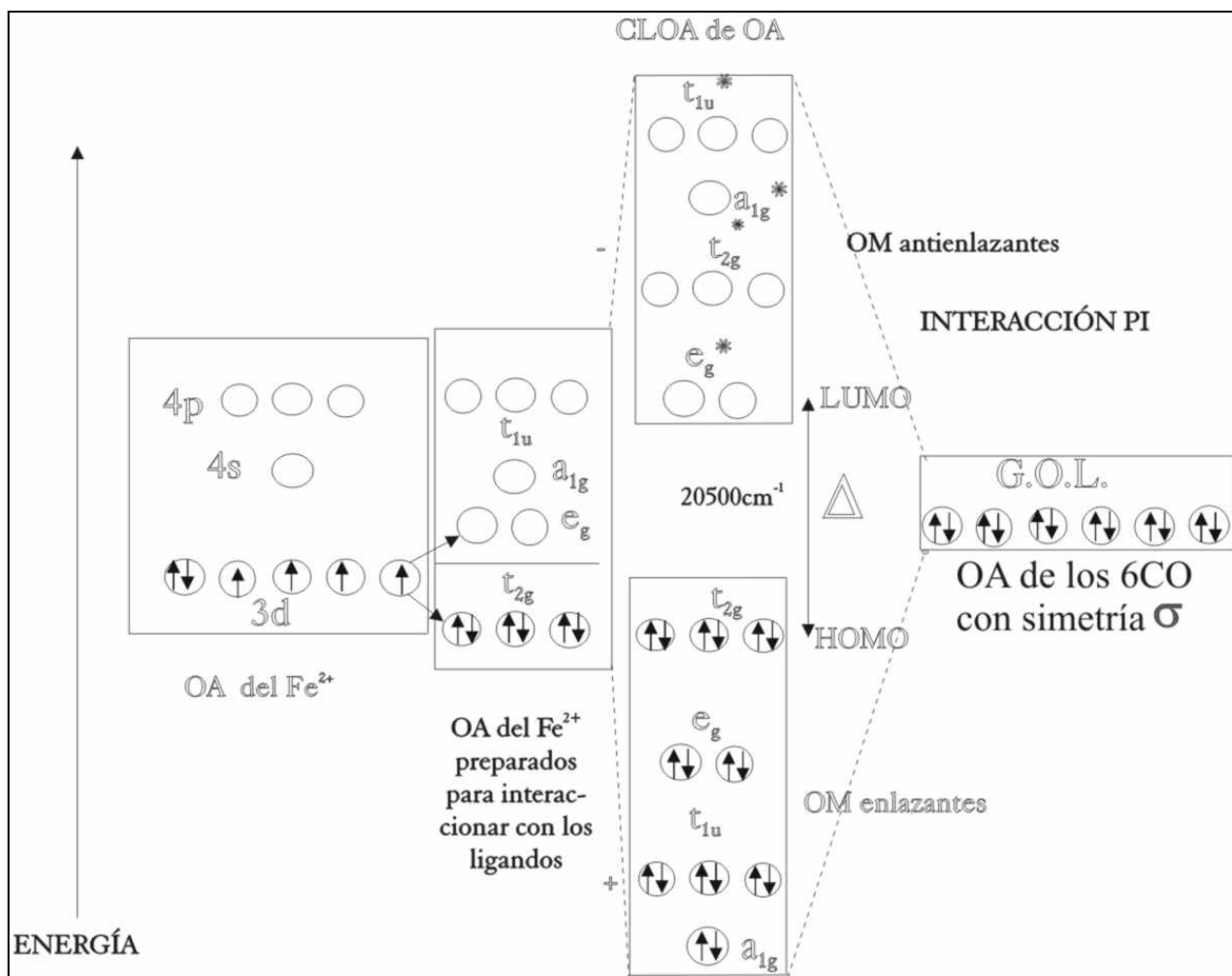


Fig.52

Debido a estas interacciones π , la fuerza de enlace aumenta y también lo hace la energía de desdoblamiento entre el nuevo HOMO, de menor energía y el LUMO, e_g^* cuya posición energética no ha variado. La mayor absorción de energía hace que la carboxihemoglobina formada sea rosa.

Si comparamos el proceso de formación del complejo con el CO con el que se podía establecer con el O_2 , observaremos que éste dispone de 12 electrones en el nivel de valencia para distribuir en los correspondientes OM. Su orden de enlace es 2¹. El HOMO es un π^* que alberga 2 electrones.

¹ El orden de enlace se determina a través del n° de electrones en OM enlazantes - n° de electrones en orbitales antienlazantes dividido todo por 2, y es el que determinará que el CO con 10 electrones en el nivel de enlace tenga un triple enlace, por no ocupar los OM antienlazantes, mientras que el oxígeno, al ocuparlos lo establece doble.

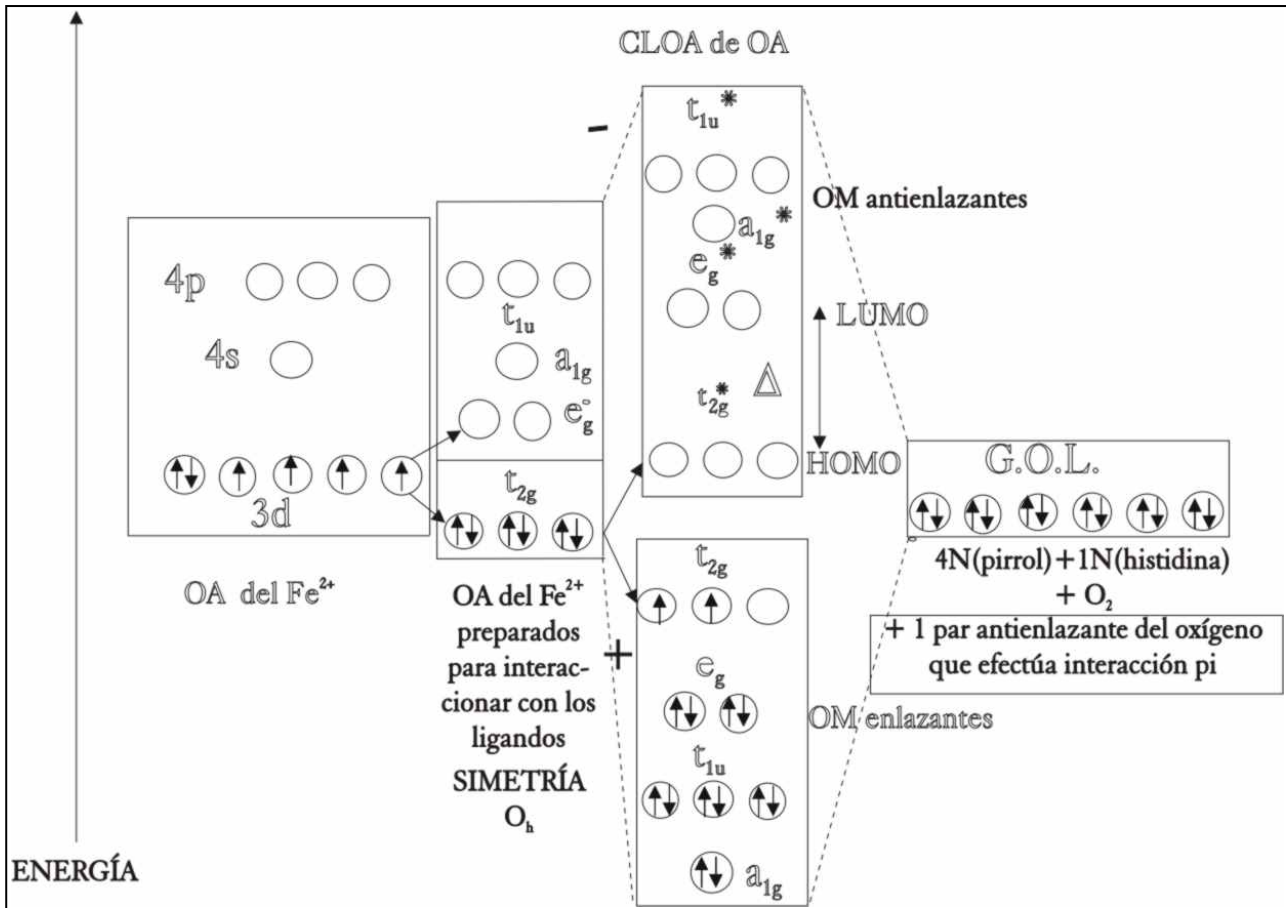


Fig.53

Dado que sólo los OM π^* de la molécula del ligando, tienen la simetría adecuada para elaborar los OM π del complejo, con los t_{2g} no enlazantes del metal, serán los que podrán "cloar", produciéndose 3 OM t_{2g} enlazantes y otros 3 t_{2g} antienlazantes con menor energía que los e_g del complejo que han permanecido invariables.

En los 3 primeros se alojarán los 6 electrones del metal, pero quedan otros 2, los procedentes de los orbitales antienlazantes del ligando oxígeno que no tienen más remedio que ir ocupando los OM π t_{2g}^* del complejo. De esta forma el HOMO de dicho complejo será el t_{2g}^* , mientras que el LUMO seguirá siendo el e_g de forma invariable. La consecuencia de todo ello será que la energía de desdoblamiento, mejor llamada en este caso, energía de promoción disminuye debilitándose el enlace (fig.53).

Por eso el ión ferroso prefiere al monóxido del carbono, dejando al oxígeno, hasta tal punto que su afinidad es 300 veces superior, sustituyéndolo y provocando la muerte por incapacidad del ion ferroso de acomplejar al oxígeno y por lo tanto transportarlo con la sangre a los tejidos. También, en mecanismos vitales, se producirá de una forma interna, monóxido de carbono, que será captado preferentemente por nuestra hemoglobina, así el 1% de dichas moléculas son incapaces de transportar oxígeno por tener ocupado el ion ferroso su sexta posición de coordinación con el citado óxido de carbono, sin que notemos ninguna sensación de asfixia. Concluyendo nuestro desarrollo hemos demostrado que el motivo profundo del envenenamiento con CO es simplemente porque su

molécula tiene 10 electrones de valencia mientras que la de oxígeno, con volumen y densidad semejante, lo supera en 2. Estos dos electrones, al entrar en un orbital molecular antienlazante, modificarán las interacciones con los del ion ferroso haciéndolas más débiles ¿Cómo volver a la vida? Habrá que intentar sustituir el CO por el O₂ . Lo haremos desplazando el equilibrio de absorción de formación de carboxihemoglobina, por aplicación del Principio de Le Chatelier, o sea haciendo respirar oxígeno puro, rápida y profundamente.

