

Es realmente difusa la barrera entre la revisión de la investigación sobre un tema especializado y una contribución para la actualización docente. Esta sección recoge artículos de revisión de investigaciones que se presentan en forma apropiada para la comprensión de los docentes y los estudiantes. Asimismo, la sección ofrece también información útil para la enseñanza en cierto campo disciplinario de la química. En esta ocasión, gracias a la Academia Mexicana de Química Inorgánica se ha podido armar el cuerpo central de este número, que recoge varios artículos que fueron presentados a profesores de bachillerato y licenciatura en la Universidad Autónoma de Puebla en un ciclo reciente (mayo-junio de 1994). La revista agradece a nuestra asociación coeditora la posibilidad de que estas conferencias puedan ahora llegar a más de un millar de profesores suscritos en México y el extranjero.

## ¿Es el níquel un elemento esencial para la vida?

Noráh Barba Behrens\*

Entre los elementos que tienen relevancia para los sistemas biológicos se encuentran los siguientes diez metales de transición:

V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn  
Mo  
W

Todos ellos son elementos esenciales, ya que son absolutamente necesarios para que ciertos procesos se lleven a cabo en seres vivos. Determinar la esencialidad de un elemento es muy difícil. Para que se demuestre que un elemento es esencial, se necesitan establecer las condiciones experimentales para que el funcionamiento de un organismo se vea afectado por la ausencia del mismo. Para que estas condiciones se logren, se necesita reducir la concentración en el medio a niveles muy bajos, en algunos casos a partes por billón. La detección de cantidades tan pequeñas se ha logrado gracias al desarrollo de técnicas analíticas capaces de trabajar a estas concentraciones, como por ejemplo, las de análisis por activación y fluorescencia de rayos-X, plasma iónico acoplado a espectroscopía de masas, etcétera.

Los iones metálicos de transición esenciales pueden llevar a cabo una gran variedad de funciones. En general, se sabe que están involucrados en la estabilización de estructuras en proteínas; a menudo, son catalizadores muy efectivos en una gran variedad de procesos enzimáticos; participan activamente en procesos de óxido-reducción y son capaces de iniciar, moderar o inhibir reacciones.

Recientemente se descubrió que el níquel es un elemento esencial, la razón por la que no se había considerado como tal se debe a que en los seres vivos los requerimientos de níquel son muy bajos y, dada su abundancia en la litósfera y la biósfera (Tabla 1), no se presentan deficiencias naturales de este elemento (Lancaster, 1988; Nriagu, 1980; Merian, 1984; Förstner y

Tabla 1. Concentraciones de níquel en litósfera y biosfera

Fuente	Contenido promedio de níquel	Referencia
<b>Corteza Terrestre</b>	86 mg/Kg	2
Corteza continental	45 mg/Kg	3
Corteza oceánica	144 mg/Kg	3
Granito	4.5 mg/Kg	2
Basalto, gabro, anfíboles	145 mg/Kg	2
Dunita y peridotita	2 000 mg/Kg	2
Mármol	20 mg/Kg	2
<b>Agua</b>		
Agua de mar	0.1-0.6 µg/L	3
Agua de río	0.3 µg/L	3
Agua subterránea	4.0 µg/L	4
<b>Aire</b>		
Campo	1.7 ng/m <sup>3</sup>	3
Ciudades	42.0 ng/m <sup>3</sup>	3
<b>Plantas</b>		
<i>Avena sativa</i>	0.5-0.4 mg/Kg	5
<i>Trifolium</i>	1.3-6.2 mg/Kg	5
<i>Dactylis glomerata</i>	1.0- 2.3 mg/Kg	5
<i>Psychotria doureii</i>	55 200 mg/Kg	6
<i>Sebertia acuminata</i>	257 400 mg/Kg	6
<b>Hombre</b>	0.007 mg/Kg	7
	0.140 mg/Kg	3

Wittmann, 1983; Berrow y Burridge, 1984; Jaffre *et al.*, 1976; Sudermann, 1984).

La química inorgánica ha contribuido en gran medida al esclarecimiento del papel que desempeñan los metales de transición en los seres vivos al estudiar su química de coordinación, su reactividad y sus propiedades físicas y químicas.

Para facilitar la discusión acerca de la química de coordinación del níquel se analizará ésta en función de sus estados de oxidación (Huheey *et al.*, 1993; Cotton y Wilkinson, 1980).

\* División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM, México, D.F., 04510.

Recibido: 23 de junio de 1994; Aceptado: 1 de noviembre de 1994.

### Ni(II)

El estado de oxidación 2+ es el más común para el níquel, con una configuración electrónica basal  $[Ar]3d^8$ . Puede presentar diferentes números de coordinación: de cuatro, con geometrías tetraédrica y cuadrado plana; de cinco, con estructuras de pirámide de base cuadrada o bipirámide pentagonal, y por último de seis, formando compuestos octaédricos.

La teoría de campo cristalino es útil para explicar cualitativamente algunos aspectos estructurales y las propiedades magnéticas de los compuestos de coordinación. Esta teoría predice la forma en la que se desdoblán los cinco orbitales  $d$  de los metales de transición, que originalmente tienen la misma energía en el ion metálico libre, en las diferentes geometrías que puede adoptar en los compuestos de coordinación y la distribución de los electrones en los orbitales (véase la figura 1).

Las propiedades magnéticas de los compuestos pueden ser explicadas de acuerdo con el arreglo de los electrones en los orbitales  $d$ . Como se puede observar en los diagramas para las diferentes geometrías, se tienen compuestos diamagnéticos ( $\mu = 0$  M.B.), o paramagnéticos con dos electrones desapareados ( $\mu = 3.0-4.0$  M.B.).

El níquel(II) tiene como características su versatilidad para formar compuestos de coordinación con una gran variedad de ligantes (desde suaves: RS, CO,  $CN^-$ ,  $SCN^-$ ,  $R_3P$ ; hasta duros:  $NH_3$ ,  $H_2O$ ,  $F^-$ ) y su capacidad de presentar equilibrios entre las diferentes geometrías.

### Estados de oxidación menos comunes

Los estados de oxidación 0, I, III y IV son poco usuales en el níquel, aún cuando se conocen ejemplos de todos ellos (Haines y McAuley, 1981; Nag y Chakravorty, 1989).

### Ni(0)

Este estado de oxidación que muestra la configuración  $[Ar]3d^{10}$  se estabiliza por ligantes que pueden llevar a cabo enlaces de tipo  $\pi$  con orbitales vacíos  $d$  ó  $\pi$  de baja energía, los cuales pueden aceptar densidad electrónica del metal; a estos ligantes se les conoce como aceptores  $\pi$  y algunos ejemplos son los carbonilos, fosfinas y tiolatos. El níquel es el único elemento de transición que se combina con el CO a presión atmosférica para dar el compuesto tetraédrico  $Ni(CO)_4$ , el primer carbonilo metálico que se descubrió. La química del Ni(0) es principalmente organometálica y por lo general presenta un número de coordinación de cuatro. Sus compuestos son diamagnéticos.

### Ni(I)

La mayoría de los compuestos en este estado de oxidación con configuración  $[Ar]3d^9$  se han preparado electroquímicamente o por reducción química ( $H^-$ , metales alcalinos, etcétera) de especies de Ni(II). Son muy reactivos y tienden a desproporcionarse

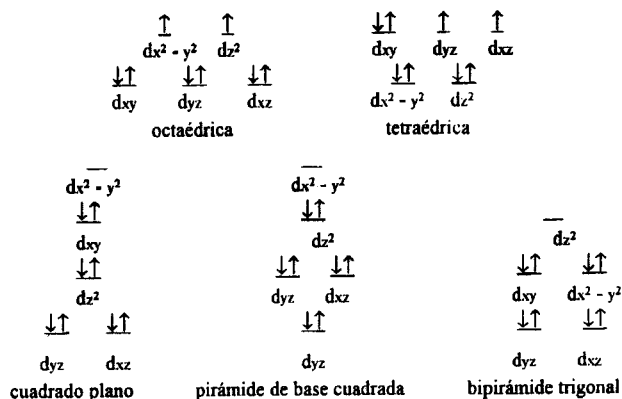


Figura 1. Distribución de los electrones de Ni(II) en los orbitales  $d$  para diferentes geometrías.

para dar Ni(0) y Ni(II). Se han podido estabilizar complejos de Ni(I) con ligantes macrocíclicos tetraaza. Por lo general prefieren números de coordinación de cuatro. Sin embargo, en los sistemas vivos presentan simetrías octaédricas distorsionadas (véanse las figuras 2 y 3). Sus compuestos de coordinación son paramagnéticos, ya que tienen un electrón desapareado,  $\mu \approx 2$

### Ni(III), Ni(IV)

Los compuestos de Ni(III),  $[Ar]3d^7$ , han sido preparados oxidando un compuesto de Ni(II) (halógenos,  $O_2$ ,  $HNO_3$ , etcétera) o electroquímicamente. Se pueden estabilizar con ligantes electronegativos que evitan su oxidación, algunos de ellos son los siguientes: óxidos, fluoruros, amidas, oximas, macrociclos y péptidos. Pueden presentar estructuras octaédricas y pentacoordinadas, y se conocen algunos ejemplos de estructuras cuadradas. En los sistemas vivos se encuentra en geometrías distorsionadas (figuras 2 y 3). Como tienen un electrón desapareado sus momentos magnéticos son similares a los de Ni(I).

Existen muy pocos compuestos de níquel(IV),  $[Ar]3d^6$ , y se obtienen de manera similar a los de Ni(III). Son diamagnéticos.

Al estudiar los sistemas biológicos que contienen níquel se encontró que pueden estabilizar los estados de oxidación de 3+ y 1+. La espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica ha contribuido en gran medida a esclarecer el papel que juega el ion metálico en estos sistemas.

### Resonancia paramagnética electrónica (RPE)

La resonancia paramagnética electrónica (RPE) (Drago, 1992; Shriver *et al.*, 1990) es una técnica espectroscópica muy poderosa para el estudio de compuestos de metales de transición que tienen un número impar de electrones desapareados. Permite conocer la distribución de los electrones desapareados en la molécula,

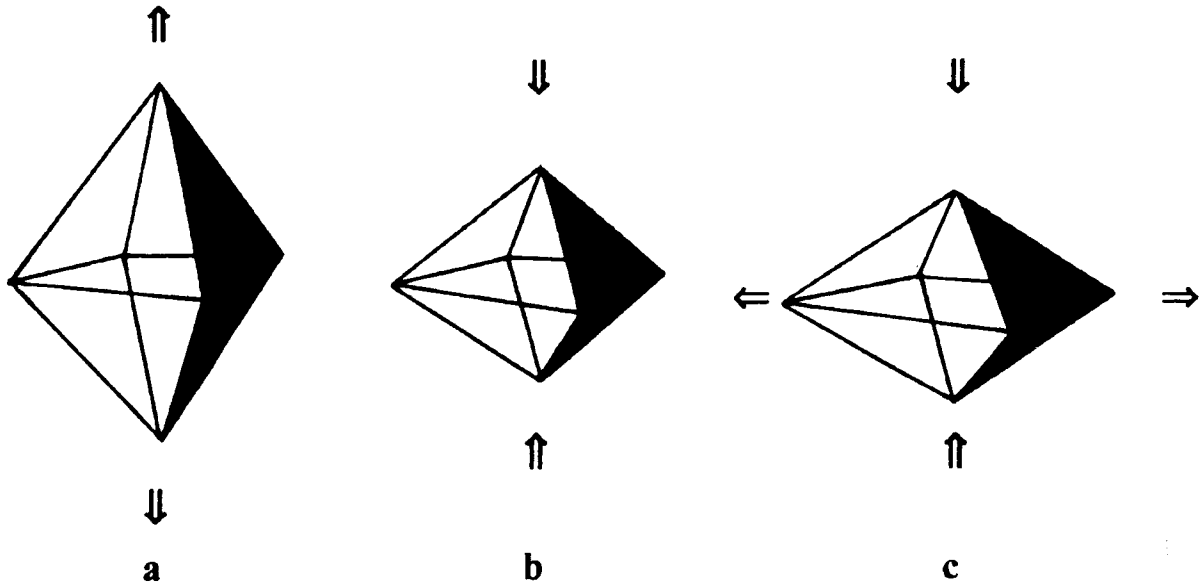


Figura 2. Distorsiones de un octaedro regular: a) tetragonal de elongación, b) tetragonal de compresión, c) rómbica.

hasta qué punto se encuentran deslocalizados en los ligantes o localizados sobre el metal, puede dar información acerca de los átomos a los que se encuentra unido el ion metálico y de la geometría en la que se encuentra. Por lo anterior, ha sido de suma utilidad para estudiar el comportamiento del níquel en los sistemas biológicos.

La RPE se basa en el hecho de que el espín del electrón puede adoptar dos orientaciones,  $\alpha$  ( $m_s = +1/2$ ) o  $\beta$  ( $m_s = -1/2$ ),

respecto a la dirección de un campo magnético aplicado  $B$  (véase la figura 4).

La transición entre las dos orientaciones ocurre cuando se aplica una radiación en la frecuencia de las microondas  $\nu$ ,

$$h\nu = g\mu_B B$$

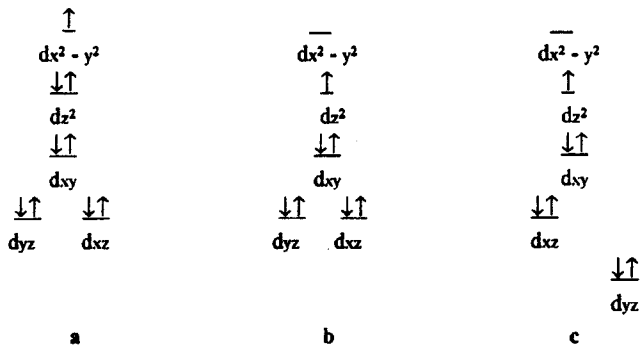


Figura 3. Distribución de los electrones en los orbitales  $d$  para: a) Ni(I) en geometría octaédrica con distorsión tetragonal elongada, b) Ni(III) en geometría octaédrica con distorsión tetragonal elongada, c) Ni(III) en geometría octaédrica con distorsión rómbica.

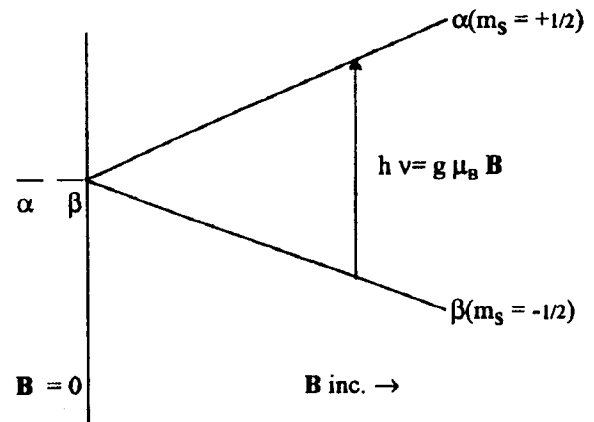


Figura 4. Desdoblamiento de los estados de espín de electrón por la aplicación de un campo magnético.

donde  $h$  es la constante de Plank,  $g$  es una constante característica de los compuestos de coordinación y para el electrón libre ( $g_e$ ) tiene un valor de 2.0023,  $\mu_B$  es el momento magnético expresado en magnetones de Bohr y  $B$  es el campo magnético aplicado. Cuando el compuesto se expone a una radiación electromagnética de frecuencia  $\nu$ , una fuerte absorción (una resonancia) ocurre a un cierto valor del campo aplicado  $B$  (véase la figura 4).

En un complejo  $g$  se puede medir a partir del valor del campo aplicado que produce una absorción a una frecuencia de microondas dada. Si se tiene un cristal único del compuesto,  $g$  se puede medir en diferentes direcciones y se puede inferir la simetría del compuesto. Por ejemplo, si tenemos un compuesto octaédrico, existen tres posibles simetrías (figura 2): a) que sea totalmente simétrico, por lo que tendrá el mismo valor de  $g$  en las direcciones  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , o sea que es un compuesto isotrópico; b) que tenga distorsiones tetragonales, ya sea de elongación o de compresión, es un compuesto anisotrópico y aparecerán dos valores de  $g$ , uno ( $g_{\perp}$ ) cuando se mide en dirección del plano  $xy$ , ya que  $g_x = g_y$ , y otro ( $g_{\parallel}$ ) en dirección paralela al eje  $z$ ; se les conoce como espectros de simetría axial; c) en el caso de que presente distorsiones rómbicas dará lugar a espectros de simetría ortorrómbica con tres valores diferentes de  $g$ ,  $g_x$ ,  $g_y$ ,  $g_z$ .

Los estados de oxidación (I) y (III) del níquel son los únicos que se pueden estudiar por RPE y se distinguen inmediatamente de Ni(0) y Ni(II) que son "silenciosos" para esta espectroscopía. También es posible diferenciar entre la posibilidad de que el electrón desapareado esté localizado en el centro metálico, ya que los valores de  $g$  se desvían apreciablemente del valor de  $g_e$ , o de que se encuentre estabilizado como radical libre en los ligantes ya que el valor de  $g$  corresponde al del electrón libre, por ejemplo, Ni(III)L o Ni(II)L<sup>-</sup>.

Los compuestos de Ni(I) por lo general tienen espectros de simetría axial, con su electrón desapareado en el orbital  $dx^2 - y^2$ . Los dos valores de  $g$  son mayores de 2 y  $g_{\parallel} > g_{\perp}$ . Los compuestos de Ni(III) pueden presentar distorsión tetragonal de elongación o rómbica, con espectros de simetría axial donde  $g_{\perp} > g_{\parallel}$ , y simetría ortorrómbica con los valores de  $g$ :  $g_x, g_y > 2$  y  $g_z \approx 2$ , con su electrón desapareado en el orbital  $dz^2$ .

### El níquel en los sistemas vivos

A partir de 1975 se han publicado numerosos artículos acerca del papel biológico del níquel en bacterias, plantas y animales. Los centros de níquel han sido estudiados extensamente con todo tipo de enfoques: espectroscópico, genético, catalítico y molecular (Lancaster, 1988; Hughes y Poole, 1989).

### Ureasa

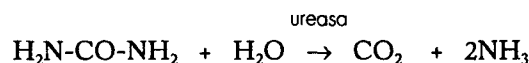
Históricamente el descubrimiento más importante ha sido la ureasa de níquel.

En abril de 1927 el Dr. James B. Sumner llevó a cabo varias

extracciones con alcohol de una masa de ejotes molidos, colocó los extractos en la ventana con la esperanza de que el frío ayudara a cristalizar lo que él esperaba fuera la primera enzima aislada de un sistema vivo. Efectivamente, logró aislar y cristalizar la ureasa y demostró que era una proteína. Esto fue una gran contribución al avance del conocimiento, ya que en aquel entonces existía una fuerte controversia acerca de la naturaleza de las enzimas, que se decía no eran proteínas y había quienes sostenían que las enzimas eran extremadamente inestables y de naturaleza coloidal. Sumner consideró la posibilidad de que la ureasa pudiera tener iones metálicos e inclusive realizó análisis para tratar de encontrar Mn y Fe, pero resultaron negativos. Sus descubrimientos lo hicieron acreedor del Premio Nobel.

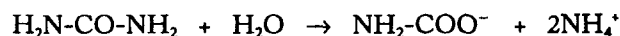
Pasaron casi cincuenta años para que Dixon y sus colaboradores, en 1975, demostraran que la ureasa aislada de los ejotes era una metaloenzima de níquel y se estableciera por primera vez la participación del níquel en un proceso biológico (Dixon *et al.*, 1975a, b y c).

La ureasa se encuentra en bacterias, plantas, hongos y algunos invertebrados (Lancaster, 1988). Su función es catalizar la hidrólisis de la urea



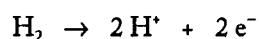
Se considera que todas las ureasas de plantas son metaloenzimas de níquel. Se encuentran en las plantas de arroz, tabaco y frijol de soya. Por otro lado, se ha observado que la apoureasa (enzima sin metal) no es activada por ningún otro ion metálico.

Esta enzima (590 KDa) está compuesta por seis subunidades (96.6 KDa), cada una con dos átomos de níquel y un sitio activo. Con base en la caracterización espectroscópica y bioquímica, se ha propuesto que los dos átomos de níquel están muy cerca uno del otro y coordinados a tres nitrógenos de histidinas y tres oxígenos; se encuentran en un arreglo octaédrico distorsionado y en un estado de oxidación de 2+. Andrews y colaboradores (citado en Eichhorn y Marzilli, 1984), trabajando con modelos de la enzima, proponen un mecanismo de acción de la ureasa (véase la figura 5), en donde además de los átomos de níquel se encuentran un tiol de una cisteína y un grupo carboxílico en el sitio activo; originalmente la sexta posición de un átomo de níquel está ocupada por una molécula de H<sub>2</sub>O, la cual es desplazada por la urea, iniciando la reacción



### Níquel-hidrogenasa

Las hidrogenasas catalizan la readucción de H<sup>+</sup> a H<sub>2</sub> y/o la oxidación de H<sub>2</sub> a H<sup>+</sup>



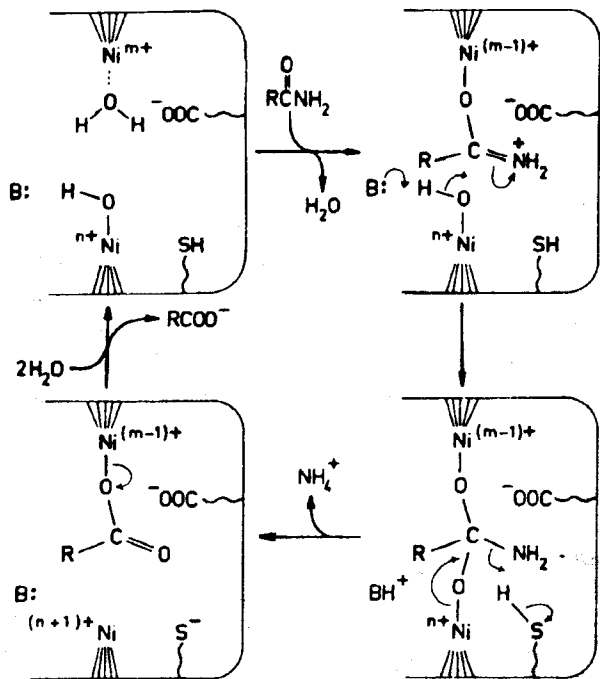


Figura 5. Mecanismo de acción propuesto para la ureasa por Andrews et al.

Todas las hidrogenasas contienen hierro y algunas, adicionalmente, tienen níquel, a estas últimas se les conoce como níquel-hidrogenasas. Estas enzimas fueron el primer ejemplo de la participación catalítica del níquel en sistemas redox. En 1981 se encontró por primera vez la presencia de este elemento en la hidrogenasa purificada de *Thermoautotrophicum* y subsecuente-mente en hidrogenasas de una gran variedad de bacterias y algas (Grafy Thauer, 1981). Bacterias de todos los grupos taxonómicos han demostrado tener esta enzima: eubacterias Gram-negativas aeróbicas, anaeróbicas y facultativas; eubacterias Gram-positivas aeróbicas; cianobacterias fototrópicas verdes y púrpuras, metanobacterias, etcétera.

La resonancia paramagnética electrónica ha sido particularmente importante para el estudio de los centros redox de las hidrogenasas ya que es capaz de observarlos en preparaciones en las que se encuentran presentes otras proteínas además de la enzima.

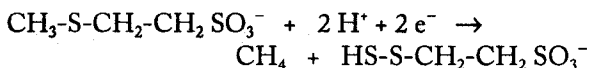
La composición mínima para la mayoría de las hidrogenasas consiste en subunidades (60 ± 30 KDa) con un cúmulo metálico [4Fe4S] y un átomo de níquel. El níquel está unido a la proteína por diferentes aminoácidos y se ha propuesto que está alternando entre Ni(II) y Ni(III) durante la reacción con el sustrato, H<sub>2</sub>. La proposición original de este cambio en los estados de oxidación se basó en los espectros de RPE de hidrogenasas. Una de las más estudiadas por esta técnica es la hidrogenasa de *D. gigas*, la cual

en su forma inactiva presenta un espectro de tipo ortorrómbico con valores de *g* mayores de 2 (2.31, 2.23 y 2.02) atribuibles a un Ni(III), *d*<sup>7</sup> alto espín; cuando se incubaba con el sustrato, H<sub>2</sub>, desaparece la señal, para después aparecer nuevamente un espectro ortorrómbico con diferentes valores de *g*. A partir de la información de diferentes hidrogenasas se ha propuesto que en el sitio catalítico de la enzima el ion metálico está en una geometría octaédrica tetragonal distorsionada coordinado a cuatro azufres, el H<sub>2</sub> se coordina al Ni(III), pasando después a Ni(II), para regresar a Ni(III) con un cambio de conformación. A esto se deben los valores diferentes de *g*.

### Metil-S-Coenzima-M Reductasa

Durante mucho tiempo no se detectó que el níquel era esencial para las bacterias metanogénicas. Esto se debió a que en las técnicas de cultivos anaeróbicos se empleaban agujas de acero inoxidable y el níquel que lograba disolverse era suficiente para promover el crecimiento de los cultivos (Hughes y Poole, 1989). Sin embargo, en 1979 Thauer y sus colaboradores, al modificar la técnica descubren que este elemento sí es esencial para estas bacterias (Schöheit et al., 1979).

Las bacterias metanogénicas son las únicas que contienen la enzima metil-S-CoM reductasa. La enzima cataliza la reducción de metil-S-CoM a metano



La enzima (300 KDa) está compuesta de seis subunidades (68, 47 y 38 KDa) en un arreglo α<sub>2</sub>β<sub>2</sub>δ<sub>2</sub>, con dos átomos de níquel que no pueden ser sustituidos por otro metal, y dos grupos cromóforos de color amarillo intenso que se conocen como factor F<sub>430</sub>. Desde un principio llamó la atención que los átomos de níquel no se coordinan directamente a la proteína sino que están unidos a los grupos cromóforos F<sub>430</sub>, los cuales se disocian de la proteína al desnaturalizarla. La estructura del factor F<sub>430</sub> fue elucidada por Pfaltz y colegas (1982) en un trabajo excelente de caracterización que ha servido como base para la investigación subsecuente en este campo. Este residuo tiene una estructura de macrociclo al que se le denominó "corfina", por ser un híbrido entre los macrociclos naturales porfirina y corrina, con el átomo metálico en el centro (véase la figura 6).

Por RPE se investigó si en la reacción de reducción existían cambios en el estado de oxidación del ion metálico o se estabilizaba un radical libre en el macrociclo. Se observó una reducción del Ni(II) a Ni(I) (*d*<sup>8</sup> → *d*<sup>9</sup>). Se obtuvo un espectro axial *g*<sub>1</sub>(2.250) *g*<sub>2</sub>(2.07), que es consistente con un estructura aproximadamente cuadrado plana de Ni(I) con su electrón desapareado en el orbital *dx*<sup>2</sup> - *y*<sup>2</sup>. En la proteína muy probablemente se lleve a cabo una reducción similar a la que presenta el cobalto en la vitamina B<sub>12</sub> a Co(I) para formar el compuesto organometálico

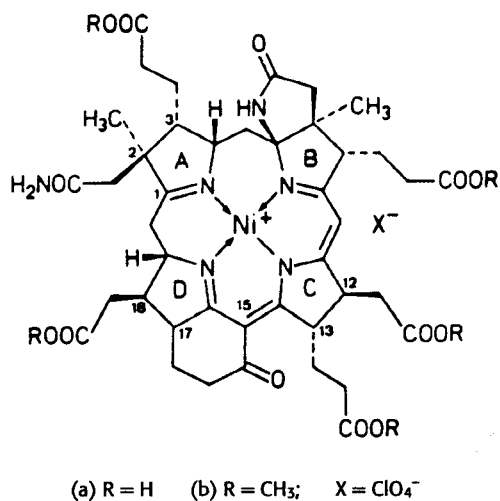


Figura 6. Estructura del cofactor F<sub>430</sub>. En la forma fisiológica (a) R = H; en el producto de metanólisis (b) R = CH<sub>3</sub>.

CH<sub>3</sub>-Co(I)-B<sub>12</sub>, por lo que se ha propuesto el siguiente mecanismo de acción para la enzima con el factor F<sub>430</sub> (véase la figura 7).

**CO-Deshidrogenasa**

Hay dos tipos de CO-deshidrogenasas: las que contienen níquel y se encuentran en bacterias acetogénicas, metanogénicas y sul-

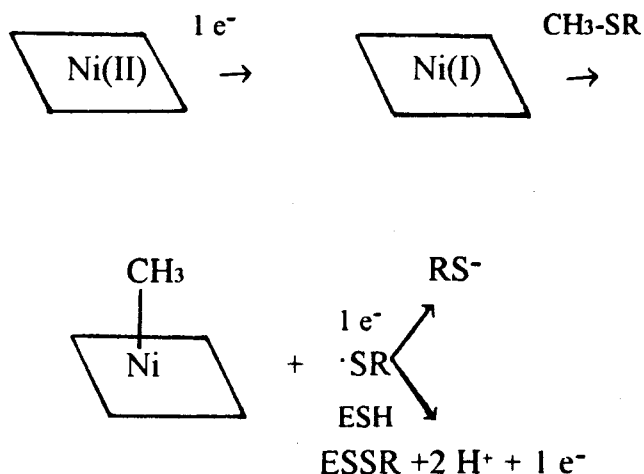


Figura 7. Participación del níquel-F430 en la ruptura del enlace C-S y la formación de Ni-CH<sub>3</sub>.

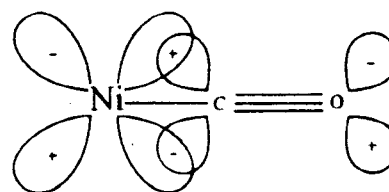


Figura 8. Enlace de retrodonación entre los orbitales d<sub>yz</sub> d<sub>xz</sub> del Ni y los orbitales π\* del CO.

fato-reductoras; y las que se encuentran en bacterias fotosintéticas.

Las Ni-CO-deshidrogenasas son enzimas que son capaces de catalizar la oxidación de CO a CO<sub>2</sub>



La enzima de bacterias acetogénicas (440 KDa) tiene seis subunidades (77.6 y 70.9 KDa) en un arreglo (α, β)<sub>3</sub>, tiene dos moles de níquel y dos cúmulos de hierro [4Fe4S] por dímero de enzima (Hughes 1987).

Se ha observado que únicamente el 10% de los centros de níquel de la enzima presenta señal en RPE. En condiciones oxidantes o reductoras se pierde la señal que probablemente sea de Ni(III) o Ni(I), por lo que se ha sugerido que en la enzima nativa el átomo metálico originalmente es diamagnético o se encuentra acoplado a otro centro paramagnético.

Cuando la enzima se trata con CO, presenta un espectro de RPE que se ha interpretado como un sistema en donde un electrón desapareado del níquel se encuentra acoplado a tres átomos de hierro y al carbón. Por lo que se ha propuesto que el CO se une a un átomo de Ni, que se encuentra en una geometría de pirámide de base cuadrada o tetraédrica y está situado junto a un cúmulo [4Fe4S].

Una pregunta que se han hecho los investigadores es ¿por qué níquel para fijar el CO? La respuesta se encuentra en su química de coordinación: cuando el enlace níquel-CO se forma, el par de electrones del :CO participa en un enlace con el orbital d<sub>z<sup>2</sup></sub> del metal y los orbitales vacíos de antienlace (π\*) interactúan con los orbitales llenos d<sub>yz</sub> y d<sub>xz</sub>. A esta interacción se le conoce como retrodonación, ya que el metal cede densidad electrónica de sus orbitales d y el CO la acepta en sus orbitales π\* vacíos, formando un enlace π (véase la figura 8).

Debido a esta propiedad del CO se le conoce como "aceptor π". Como ya se mencionó en un principio, de todos los metales de transición el níquel es el que reacciona más fácilmente con el CO formando un compuesto sumamente estable. Los grupos CO son muy versátiles, puesto que se pueden unir a los metales como ligantes terminales (M-CO), o como ligantes

punte entre dos metales (M-CO-M). Se ha pensado en la posibilidad de que el CO llevara a cabo un enlace de tipo puente en la enzima, unido a los átomos de Ni y de Fe (del [4Fe4S]), dada su cercanía en el sitio activo; esta posibilidad es congruente con la información espectroscópica que se mencionó previamente. En cuanto al estado de oxidación del níquel, muy probablemente se trate de Ni(I), dado que los compuestos carbonílicos se estabilizan con metales en estados de oxidación bajos. Sin embargo, todavía falta investigar más para esclarecer cuál es el estado de oxidación del metal en esta enzima.

### Presencia de níquel en animales

Los animales requieren de níquel aun cuando se sabe que no tienen ureasa o algunas de las enzimas que se encuentran en bacterias. Las dietas bajas en este elemento causan una gran variedad de trastornos. Sin embargo, ha sido imposible deducir una función específica, por lo que todavía está por esclarecerse cuál es el papel que desempeña este elemento en animales.

Algunos animales tienen en el tracto intestinal bacterias anaeróbicas que requieren níquel, especialmente en el caso de los rumiantes la flora bacteriana juega un papel muy importante en la nutrición del animal. Por ejemplo, los rumiantes son capaces, empleando sus bacterias, de convertir urea en aminoácidos y proteínas.

### Conclusiones

Se conocen compuestos de coordinación del níquel en una gran variedad de estructuras y estados de oxidación. Muchos de estos compuestos son lábiles y mediante equilibrios conformacionales pueden interconvertirse en diferentes estructuras. En muchos casos, el ligante estabiliza una estructura específica y un estado de oxidación del complejo, de aquí que una proteína específica o un ligante cofactor en un sistema biológico determinen la estructura del sitio activo del níquel y modulen su actividad catalítica. Dada la enorme flexibilidad del Ni, no es sorprendente descubrir que en poco tiempo se hayan identificado diferentes tipos de centros de níquel en los sistemas biológicos; más aún, es razonable asumir que la amplia diversidad de la actividad biológica en las diferentes enzimas de níquel pueden deberse al ambiente de coordinación en la que se encuentra el átomo metálico.

Aún cuando se conoce una gran variedad de compuestos de coordinación del níquel, el descubrimiento del importante papel que desempeña en los sistemas biológicos servirá sin lugar a dudas para ampliar y enriquecer su química de coordinación. ■

### Referencias

- Berrow, M.L.; Burridge, J.C. en *Metalle in der Umwelt*, Merian, E. Ed. Verlag Chemie, Weinheim, 1984, pp. 125-133.
- Cotton, F.A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 4a. Ed, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- Dixon, N.E.; Gazzola, C.; Watters, J.J.; Blakeley, R.L.; Zerner, B., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4130, (1975).
- Dixon, N.E.; Gazzola, C.; Blakeley, R.L.; Zerner, B. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4131, (1975).
- Dixon, N.E.; Blakeley, R.L.; Zerner, B., *Can. J. Chem.*, **97**, 4131, (1975).
- Drago, S.R., *Physical Methods for Chemists*, 2a. Ed., Saunders College Pub., HBJ, 1992.
- Eichhorn, G.L.; Marzilli, L.G., *Advances in Inorganic Biochemistry*, Elsevier, New York, **6**, 1984, pp. 225-283.
- Förstner, V.; Wittmann, G.T.W., *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, Springer-Verlag, New York, 1983.
- Graf, E.G.; Thauer, R.K., *FEBS. Lett.*, **136**, 165, (1981).
- Haines, R.I.; McAuley, A., *Coord. Chem. Rev.*, **39**, 77 (1981).
- Hughes, M.N., *Coordination Compounds in Biology*, en: *Comprehensive Coordination Compounds*, Wilkinson, G.; Gillard, R.D.; McCleverty, J., Eds. Pergamon Press, Oxford, **6**, 1987, pp. 571-754.
- Hughes, M.N.; Poole, R.K., *Metals and Microorganisms*, Chapman & Hall, London, 1989.
- Huheey, J.E.; Keiter, E.A.; Keiter, R.L., *Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity*, 4a. Ed., Harper Collins College Pub., New York, 1993.
- Jaffe, T.; Brooks, R.R.; Lee, J.; Reeves, R.D., *Science*, **193**, 579 (1976).
- Lancaster, J.R. Jr., *The Bioinorganic Chemistry of Nickel*, VCH Pub. Inc., New York, 1988.
- Merian, E., *Metalle in der Umwelt*, Verlag Chemie, Weinheim, 1984.
- Nag, K.; Chakravorty, A., *Coord. Chem. Rev.*, **33**, 87 (1989).
- Nriagu, J.O., *Nickel in the Environment*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- Pfaltz, A.; Juan, B.; Fässler, A.; Eschenmoser, A.; Jaenchen, R.; Gilles, H.H.; Diekert, G.; Thauer, R.K., *Helv. Chim. Acta*, **65**, 828 (1982).
- Schönheit, P; Moll, J.; Thauer, R.K., *Arch. Microbiol.*, **123**, 105, (1979).
- Shriver, D.F.; Atkins, P.W.; Langford, C.H., *Inorganic Chemistry*, W.H. Freeman & Co., New York, 1990.
- Sudermann, F.W. Jr., *Nickel in the Human Environment*, FARC Scientific Pub., Lyon, **53**, 1984.