

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
CENTRO DE EQUILIBRIOS EN SOLUCIÓN**



**ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS DE VANADIO (V) CON TRIPTOFANO POR
MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES (25 °C, KCl 3.0 M)**

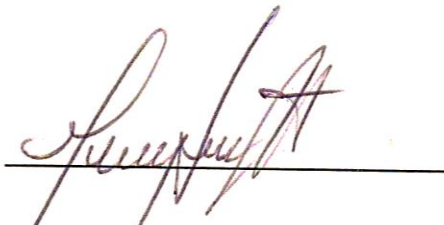
Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Br. Ana C. Osuna F., para optar
al título de Licenciada en Química

Caracas, Marzo 2015

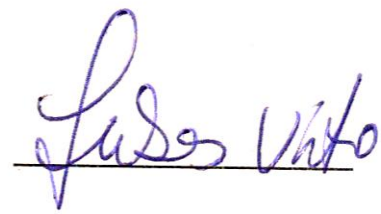
Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado:

ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS DE VANADIO (V) CON TRIPTOFANO POR MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES (25 °C, KCl 3.0 M)

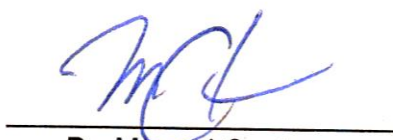
presentado por la Br. Ana Carolina Osuna, C.I. 15.715.615, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento vigente de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.



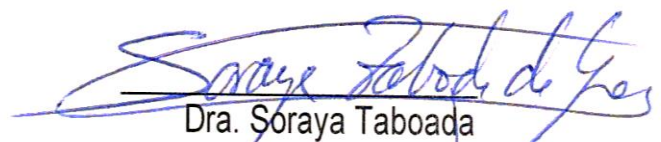
Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)



Dr. Vito Lubes
(Tutor)



Dr. Manuel Caetano
(Jurado)



Dra. Soraya Taboada
(Jurado)

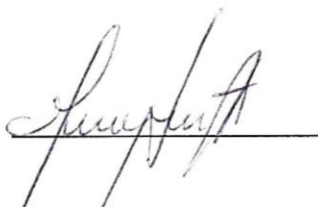
Dra. Mary Lorena Araujo, Profesora e Investigadora Titular del Centro de Equilibrios en Solución y Dr. Vito Lubes, Investigador Profesor e Investigador Titular del Grupo de Equilibrios en Solución de la Universidad Simón Bolívar.

CERTIFICAMOS: Que el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

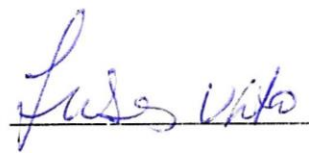
ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS DE VANADIO (V) CON TRIPTOFANO POR MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES (25 °C, KCl 3.0 M)

que presenta el Br. Ana Carolina Osuna F., para aspirar al Título de Licenciado en Química, ha sido realizado en los laboratorios del Centro de Equilibrios en Solución de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela bajo nuestra dirección, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Marzo de 2015



Dra. Mary Lorena Araujo (Tutor)



Dr. Vito Lubes (Tutor)

AGRADECIMIENTOS

Antes que nada debo agradecerle a Dios, no solo por este nuevo logro que consigo hoy, sino por haberme premiado con una vida estupenda que ha estado llena de tantas satisfacciones, momentos y personas maravillosas.

Debo agradecerles a mis padres por apoyarme siempre durante toda mi carrera, porque nunca me reprocharon nada a pesar de la demora y porque no perdieron la fe de que yo tarde o temprano lo lograría. Un agradecimiento especial a mi mamá, quien ha sido un ejemplo de perseverancia y constancia para mí en todos los aspectos de mi vida y este no se escape, gracias por estar siempre ahí presente, por ser tan especial, por tu apoyo incondicional, por impulsarme a ser cada vez mejor, por tantas muestras de amor recibidas a diario y por ser un fuente de inspiración de que en esta vida todo lo que se quiere se logra como tú lo has logrado.

Le agradezco a mi esposo por apoyarme en estos últimos años de carrera, por devolverme las fuerzas cuando parecía que ya no tenía sentido seguir, por alentarme a continuar siempre, y por consolarme las muchas veces que bote lagrimas pensando que no lo lograría.

No puedo dejar de agradecerle a dos personitas mágicas en mi vida, mis tesoros Sebas y Sofi, en ellos pensaba cada vez que retomaba esta meta, les agradezco por el tiempo que les quite para yo cumplir con una labor que ya debería haber estado superada al momento de su llegada, por alegrarme la vida con sus sonrisas, por recordarme todas las mañanas que por ustedes vale la pena hacer lo que sea necesario por más difícil que parezca. Muchas gracias a mi Sebitas por pensar que mami es la mejor científica de este mundo.

Les agradezco a mis hermanos, que entre bromas y chistes que surgían por mi demora, siempre buscaban una oportunidad para reconocerme el fuerza que yo hacía por concluir este ciclo y porque también confiaron que finalmente lo culminaría.

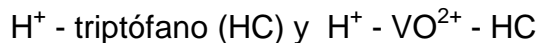
Y por últimos pero no menos importantes, a las grandes amistades que conseguí en este largo camino de la Universidad, en especial a Niurka y Alberto por ayudarme y apoyarme tanto.

SÍMBOLOS	9
1. RESUMEN	11
2. INTRODUCCIÓN	
2.1. Generalidades sobre el vanadio.....	13
2.2. Efectos tóxicos y biológicos del vanadio	15
2.3. Química del vanadio (V).....	17
2.4. Los aminoácidos	21
2.4.1. El triptófano.....	26
2.5. Complejos de vanadio V(V) - triptófano.....	29
3. FUNDAMENTO TEÓRICO	
3.1. Ley de acción de masas y escala de actividades.....	31
3.2. Niveles de referencia.....	32
3.2.1. Sistema H ⁺ - triptófano	32
3.2.2. Sistema H ⁺ - V(V) – triptófano.....	32
3.3. Medidas de <i>emf</i> (H).....	33
4. OBJETIVOS	35
5. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	
5.1. Reactivos y disoluciones	37
5.2. Instrumentos de medida	38
5.3. Procedimiento de medida	39
5.4. Tratamiento de los datos	40
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
6.1. Sistema H ⁺ - triptófano (HC).....	41
6.2. Sistema H ⁺ - V(V) – triptófano (HC).....	46
7. CONCLUSIONES	54
8. BIBLIOGRAFÍA	56
9. APÉNDICE	61

SIMBOLOS

H, B, C	Concentraciones totales (analíticas) de H ⁺ , vanadio(V), triptofano (HC)
h, b, hc	Concentraciones en equilibrio de H ⁺ , VO ²⁺ , C-
β_{pqr}	Constante de estabilidad de un complejo H _p (VO ²⁺) _q (HC) _r ^{p-q} , brevemente (p,q,r)
β_{Pqr}	Constante de estabilidad de un complejo H _P (VO ₂ ⁺) _q (C ⁻) _r ^{P+q-r} , brevemente (P,q,r)
P	p + r - 2q
C _{pqr}	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r)
emf(H)	Medidas de fuerzas electromotrices (EV)
E	Potencial (mV), pila REF // S / EV
E _o	Potencial <i>estándar</i> (mV), pila REF // S / EV
EV	Electrodo de vidrio, pila REF // S / EV
{H}	Disolución <i>madre</i> de ácido fuerte (K, H)Cl 3.0 M
{mi}	Medio iónico KCl 3.0 M
{OH}	Disolución <i>madre</i> de base fuerte K(Cl,OH) 3.0 M
J	Parámetro relacionado con el potencial de difusión en la unión líquida //, pila REF // S / EV
M	moles/L
mM	milimoles/L
ns	n° de experimentos
np	n° de puntos en un experimento
nk	n° de complejos
pH	-log h
REF	Semipila de referencia, pila REF // S / EV
S	Disolución problema en el reactor, pila REF // S / EV
T	Disolución <i>titulante</i>
U	Suma de mínimos cuadrados
θ_B	N° medio de H ⁺ asociados / mol de V(V)
θ_C	N° medio de H ⁺ asociados / mol de ácido aspartico.
Z	Carga por átomo de V(V)

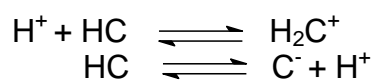
En el presente trabajo se estudiaron los sistemas:



empleando medidas de fuerza electromotrices $emf(\text{H})$ a 25°C, en KCl 3.0 M como medio iónico inerte.

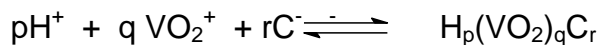
El análisis de los datos experimentales de cada sistema se realizó mediante el programa de mínimos cuadrados LETAGROP, obteniéndose los siguientes valores de pK_a para el triptófano y las constantes de estabilidad de los complejos β_{pqr} , según las siguientes reacciones generales:

- **Sistema H^+ - triptófano:**



Especies	pK_a
H_2C^+	2.71(2)
C^-	9.57(2)
$\sigma(\theta_c)$	0.02

- **Sistema H^+ - V(V) - triptófano**



Especie	$\log \beta_{pqr} (3s)$	
$[\text{H}_2\text{VO}_2\text{C}]^+$	20.30(4)	20.30(5)
HVO_2C	17.56(4)	17.56(5)
$\text{H}_4\text{VO}_2\text{C}_2$	36.4(1)	36.41(8)
$\sigma(\theta_c)$	0.035	
$\sigma(\theta_B)$		0.046

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades sobre el vanadio

El vanadio, de número atómico 23, es el tercero de los elementos químicos pertenecientes a la primera serie de transición de la tabla periódica. Con el niobio y el tántalo forma el grupo 5.¹

La mayor acumulación de vanadio en los seres humanos tiene lugar a través de alimentos como trigo, semilla de soja, aceites de oliva y girasol, manzanas y huevos. El vanadio puede tener un número de efectos sobre la salud humana, cuando la toma es muy alta. Cuando es acumulado a través del aire puede causar bronquitis y neumonía. Los efectos graves del vanadio son irritación de pulmones, garganta, ojos y cavidades nasales. Otros efectos sobre la salud son: daño cardíaco y vascular, inflamación del estómago e intestinos, daño en el sistema nervioso, sangrado del hígado y riñones, irritación de la piel, temblores severos y parálisis, sangrado de la nariz, dolor de cabeza, mareos y cambios de comportamiento.²

El vanadio presenta una química muy variada en todos sus estados de oxidación, los cuales comprenden en disolución acuosa desde +2 hasta +5, cada uno de los cuales exhibe características y propiedades diferentes.^{3,4}

En disolución acuosa forma compuestos en los estados de oxidación +2, +3, +4 y +5, siendo los más estables al aire los estados +4 y +5. El estado de oxidación +4 en forma del ión vanadilo(IV) $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, brevemente VO^{2+} , es muy estable en medio ácido. El vanadio(III) que en medio muy ácido se presenta como el ión $\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, es bastante estable en atmósfera inerte, al contrario del vanadio (II), que en medio ácido existe como $\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ y es un reductor capaz de oxidar al agua. Finalmente, el vanadio (V) es el estado estable en presencia de aire.^{5,6}

El vanadio es un elemento esencial en algunos organismos. En los seres humanos no está demostrada su esencialidad, aunque existen compuestos de vanadio que imitan y potencian la actividad de la insulina. Se encuentra en algunas enzimas en distintos seres vivos. Por ejemplo en las haloperoxidasas de algunas algas, que reducen los peróxidos y a la vez halogenan sustratos orgánicos. Las ascidias (unos organismos marinos de la familia de los tunicados) almacenan altas concentraciones de vanadio, alrededor de un millón de veces más altas que el agua que les rodea, encontrándose en una molécula hemovanadina. En estos organismos el vanadio se almacena en unas células llamadas vanadocitos. También acumula altas concentraciones de vanadio el hongo amanita muscaria. Se forma un complejo con un ligando ionoforo llamado amavadina.⁴

En la naturaleza predomina el isótopo estable ^{51}V . Se han caracterizado quince radioisótopos, siendo los más estables el ^{50}V , con una vida media de $1,4 \times 10^{17}$ años; el ^{49}V , de 330 días y el ^{48}V , de 15,9735 días. El resto tienen vidas medias de menos de una hora, siendo la mayoría de menos de diez segundos.⁴

El vanadio puro es un metal de color gris acero, dúctil y maleable; puede ser trabajado en frío y en caliente y su resistencia mecánica es muy elevada, pero variable según su grado de pureza; no es atacado por el aire ni el agua; presenta una alta resistencia a la corrosión por las bases y los ácidos no oxidantes, a excepción del fluorhídrico a temperatura ambiente. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado, nítrico y agua regia. El metal se oxida con facilidad a más de 600 °C en contacto con el oxígeno, produciéndose V_2O_5 y óxidos inferiores; a temperaturas elevadas reacciona con la mayoría de los no metales como azufre, nitrógeno, carbono, halógenos, entre otros, dando compuestos binarios, algunos de ellos no estequiométricos. El metal puro se obtiene calentando en cilindro de acero cerrado la mezcla de óxido de vanadio, calcio metálico y yodo; se forma CaO y CaI_2 , quedando libre el vanadio en las escorias. Se utiliza principalmente para la preparación de aleaciones. La aleación de hierro-vanadio se obtiene reduciendo la mezcla de óxido de vanadio, hierro pulverizado y aluminio ó silicio, en un horno eléctrico de arco.

Adicionado al acero en la proporción de 1 -2 % le comunica una gran resistencia al choque. En el estado macizo no es atacado por el aire, agua, álcalis ó ácidos no oxidantes con excepción del HF a la temperatura ambiente. Se disuelve en ácido nítrico y agua regia. ^{1,7,8,9}

El vanadio es un elemento esencial para ciertos organismos inferiores como las *ascidinas* y el hongo amanita *muscarita*, los cuales lo almacenan en altas concentraciones.¹⁰ En los últimos años ha adquirido cierta importancia a nivel farmacológico. En efecto, ciertos complejos inorgánicos se utilizan en terapias contra la obesidad y la diabetes. Es usado por atletas para el mejoramiento de su rendimiento. También es utilizado como agente anticancerígeno por sus propiedades moduladoras de la expresión de diferentes genes.¹¹

2.2. Efectos tóxicos y biológicos del vanadio

La administración de seguridad y salud ocupacional (*OSHA*) ha establecido un límite de exposición para el polvo de pentóxido de vanadio de 0.05 mg/m³ y de 0.1 mg/m³ para el gas en el aire del lugar de trabajo para una jornada de 8 horas, 40 horas a la semana. El Instituto Nacional de Salud y Seguridad Ocupacional (*NIOSH*) considera peligroso para la vida y la salud un nivel de 35 mg/m³ de vanadio, nivel que puede causar problemas permanentes. Una exposición constante al pentóxido de vanadio a una concentración mayor de 0.1 mg/m³ al cabo de 10 años genera cambios en las mucosas nasales, bronquitis crónica, neumonía, anemia, lesiones hepáticas, lesiones renales y decoloración de la lengua. Existen algunas pruebas para demostrar si se ha estado expuesto a cantidades de vanadio mayores que las normales. Este puede ser medido en la orina ó en la sangre. ^{7,8}

El grado de toxicidad depende de la valencia, y la forma química del elemento así como también las especies. En general, la toxicidad aumenta a medida que aumenta la valencia, las soluciones de vanadio pentavalente son las más tóxicas.

Exposición aguda y crónica dan lugar a conjuntivitis, rinitis, asma y enfermedades similares. También puede producir fatiga, palpitaciones cardíacas, problemas gastrointestinales y daño renal.⁸

En humanos, la toxicidad aguda se ha observado en los mineros de vanadio y de los trabajadores industriales expuestos a altas dosis de vanadio. Los síntomas clásicos de esta enfermedad, conocida como síndrome de "lengua verde", acompañado por algunos de los trastornos antes mencionados.⁸

La terapia de quelación ocupa un lugar central en la medicina y farmacología moderna, la experiencia clínica y los estudios continuos con los animales de laboratorio demuestran que las intoxicaciones agudas o crónicas en humanos con una variedad de metales pueden mejorarse considerablemente por la administración de un agente quemante adecuado.⁸

En los últimos años, dos nuevos y muy prometedores agentes quelantes se han introducido en la praxis médica, son *meso*- 2,3- Ácido dimercaptosuccínico (DMSA), y 2,3- Dimercapto-1-ácido propanosulfónico (DMPS). Ambos fármacos, que son muy estables y muestran una baja toxicidad y efectos secundarios, están disponibles en forma de comprimidos para administración oral.⁹

Los complejos formados con vanadio han sido propuestos como un tratamiento para la diabetes, basándose en estudios prometedores realizados en animales y unos cuantos ensayos pequeños en humanos.^{10,11} El vanadio también es utilizado algunas veces como un complemento deportivo por los físicoculturistas, pero no existe evidencia de que éste sea efectivo.¹² Debido a que los estudios en ratones han descubierto que el vanadio es depositado en los huesos, algunos profesionales en medicina nutricional han sugerido que éste podría ser útil para el tratamiento de la osteoporosis.¹³ Sin embargo, debido a que muchos metales tóxicos también se

acumulan en los huesos sin fortalecerlos, esto no demuestra que el vanadio sea bueno para los huesos.¹⁴

2.3. Química del vanadio (V)

El vanadio (V) posee la configuración de capa cerrada del argón. Sus disoluciones generalmente se preparan disolviendo el óxido V_2O_5 en medio ácido o alcalino, ya que este óxido es poco soluble en agua.¹

La naturaleza de los vanadatos (V) en solución es un tema de investigación muy complejo debido a la gran cantidad de especies existentes, **figura 1**, cuya constitución en muchos casos ha sido y todavía sigue siendo controversial, por las contradicciones de los resultados e interpretaciones obtenidas por diferentes métodos y autores.¹²

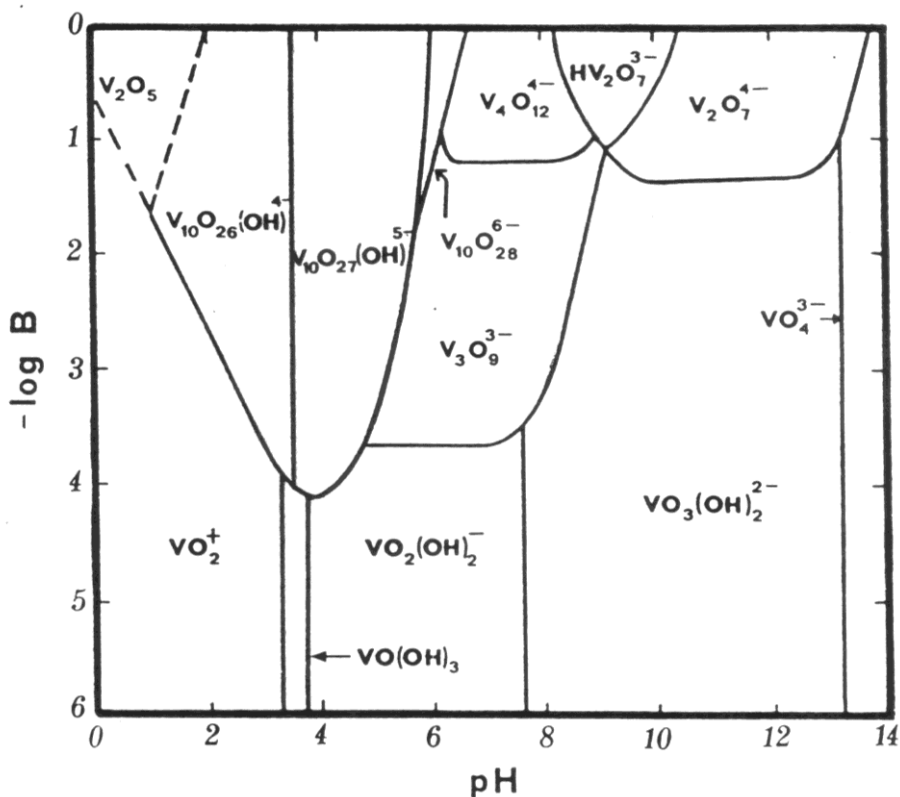


Figura 1. Dominio de los vanadatos (V) a 25 °C.¹³

Las discrepancias ¹⁴ pudieran atribuirse a una sobreestimación de los datos conseguidos por métodos de huellas, al empleo incorrecto de puntos singulares obtenidos a partir de métodos monodimensionales, al uso de condiciones experimentales no estrictamente comparables por motivo de la evolución lenta del sistema a ciertas zonas de *pH*, o por el uso de medios iónicos de diversa composición, y finalmente al demérito en que se han tenido métodos tridimensionales, como el análisis de datos de *emf*(H) por mínimos cuadrados, análisis de equilibrios,¹⁵⁻¹⁷ especialmente, en combinación con medidas de RMN (⁵¹V).^{16,18}

Las disoluciones acuosas de vanadio(V) se preparan generalmente disolviendo el óxido V₂O₅ en medio ácido o alcalino, ya que éste es poco soluble en agua.¹ En disoluciones muy diluidas ligeramente ácidas predominan el catión VO₂ (H₅O)₄⁺, brevemente VO₂⁺ (*pK_a* = 3.3, NaClO₄ 0.5 M), la molécula neutra HVO₃ (*pK_a* = 3.7, NaClO₄ 0.5 M) y el ion metavanadato VO₃⁻ (*pK_a* = 7.0 , NaCl 0.5M).¹⁹ Cuando el medio es fuertemente ácido, el catión VO₂⁺ es el más abundante. En medio neutro y alcalino, se crea una serie de decavanadatos de color anaranjado intenso, **figuras 2a** y **2b** , así como otros vanadatos de distinta nuclearidad, dependiendo del *pH* y la concentración total de vanadio(V) en disolución, **B**.⁹

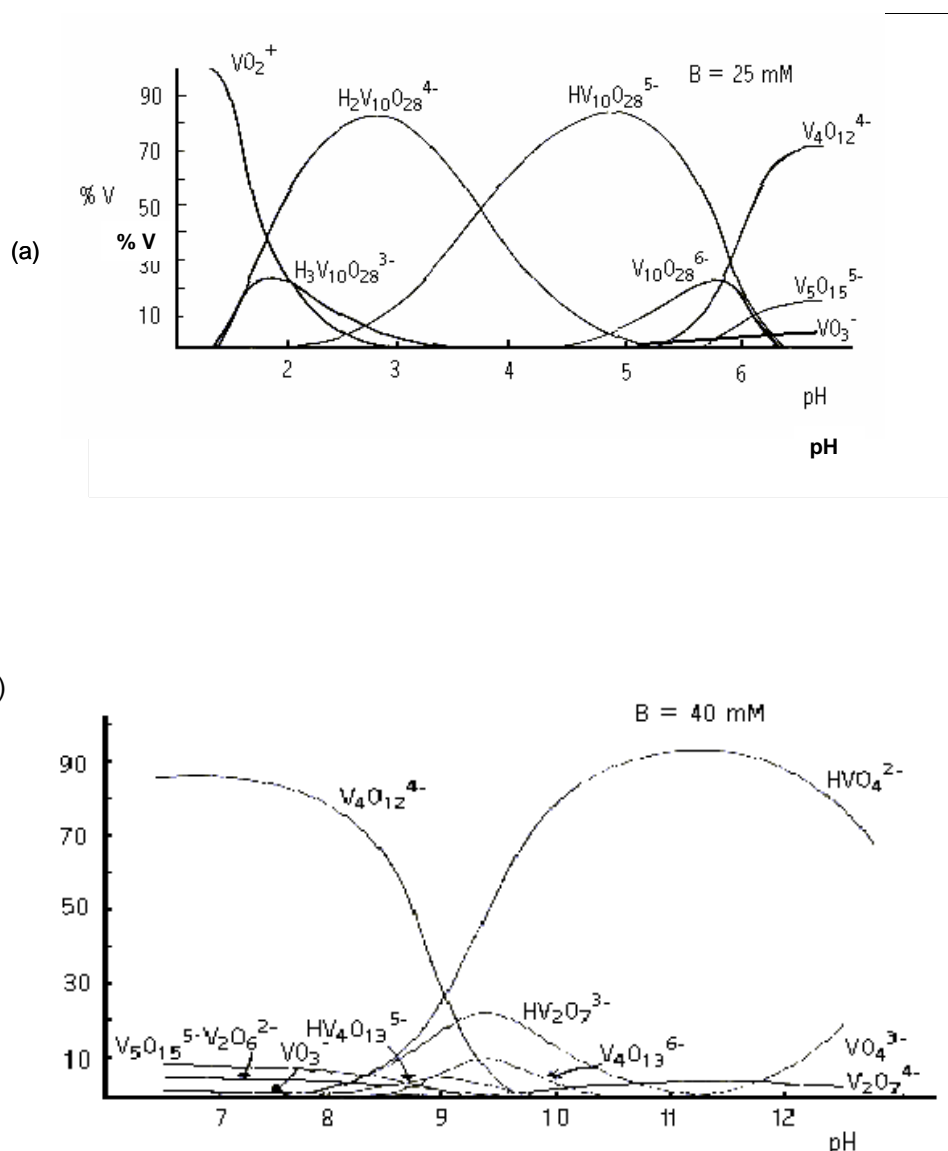
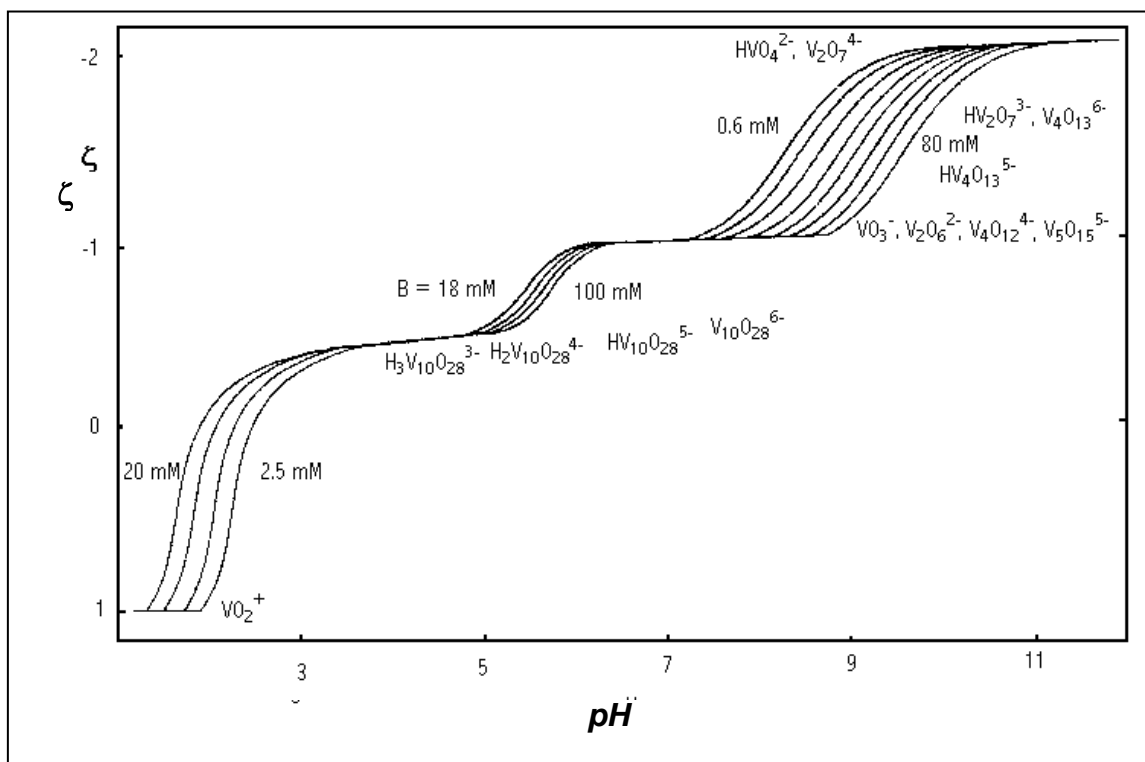


Figura 2. Diagrama de distribución de especies de los vanadatos(V) en medio ácido (a) y en medio alcalino (b).⁹

En la **figura 3** se puede observar la carga por átomo de vanadio, ζ , en función del pH para las diferentes concentraciones de metal **B**. En el sistema existen tres regiones bien diferenciadas, dos de equilibrios rápidos en medio ácido y alcalino, respectivamente, separadas por una tercera de equilibrios lentos entre $0.6 \leq \zeta \leq 1.0$, la cual se denomina región de inestabilidad.²⁰⁻²²



$$\zeta = \frac{(\mathbf{H} - h)}{\mathbf{B}}$$

$$h = 10^{-\text{pH}}$$

\mathbf{H} = concentración total (analítica) de H^+ , nivel HVO_3 ($\zeta = 0$)

\mathbf{B} = concentración total (analítica) de vanadio

Figura 3. Carga por átomo de vanadio, ζ , en función del pH y la concentración total de V (\mathbf{V}), \mathbf{B} .⁹

El vanadio(V) también puede formar en disolución heteropolianiones como $\text{Mn}^{\text{IV}}_{13}\text{V}^{\text{V}}_{30}{}^{9-}$; polivanadatos de valencia mixta como $\text{V}^{\text{V}}_3\text{V}^{\text{IV}}_7{}^{13-}$ ó peroxivanadatos de fórmula $\text{V}(\text{O}_2)_3\text{bipy}^+$. Cabe destacar que el ión VO_2^+ puede formar complejos con algunos ligandos típicos como, por ejemplo, $\text{VO}_2\text{Cl}_4^{3-}$, $\text{VO}_2(\text{EDTA})^{3-}$, $\text{VO}_2(\text{ox})_2^{3-}$, entre otros.⁹

Por desplazamiento de moléculas de agua el ion VO_2^+ puede formar complejos con diferentes tipos de ligandos, por ejemplo, $\text{VO}_2(\text{EDTA})^{3-}$, $\text{VO}_2(\text{ox})_2^{3-}$, $\text{VO}_2(\text{NTA})_2^{3-}$ etc.¹

2.4. Los aminoácidos

Los aminoácidos son compuestos cristalinos con propiedades anfóteras,²⁵ debido a que contienen al mismo tiempo un grupo carboxílico de naturaleza ácida y un grupo α -amino de naturaleza básica. En disolución acuosa a un pH específico, que se conoce como punto isoeléctrico y su valor varía con la estructura, un aminoácido existe principalmente como ion bipolar. Todos los aminoácidos, excepto la glicina, presentan actividad óptica, es decir, que pueden rotar el plano de la luz polarizada en diferente dirección, dependiendo del estereoisómero que se trate. Entre ellos hay que distinguir los que rotan el plano hacia la izquierda, llamados *levógiros* o simplemente **L** y los que lo hacen hacia la derecha, llamados *dextrógiros* o **D**. Debido a la cadena lateral, representada por **R**, **figura 4**, hace que el carbono α al cual está unido, sea *quiral*.²⁵

Todos los aminoácidos que se encuentran en la naturaleza presentan una configuración (S) en el carbono α y se dice que pertenecen a la serie **L**.²⁶

Las cadenas laterales de los aminoácidos determinan las propiedades químicas específicas y la conformación de los llamados polipéptidos.²⁷

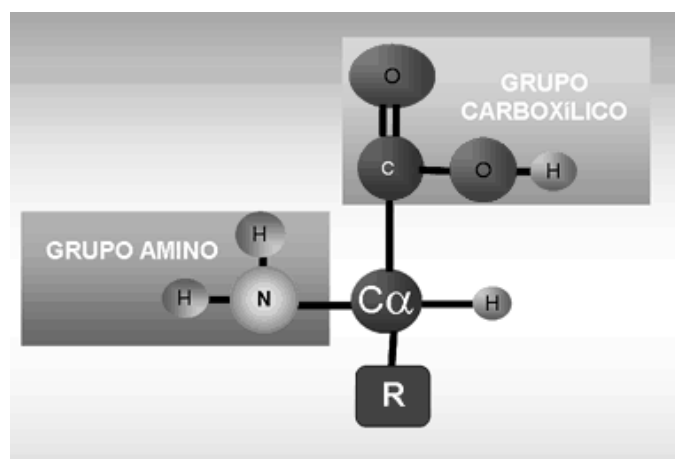


Figura 4. Estructura del aminoácido.²⁸

La característica más importante de la cadena lateral es su naturaleza polar (hidrofílica), por ejemplo, la cisteína. Cuando la cadena es no polar se dice que el aminoácido es hidrofóbico, por ejemplo, la glicina.²⁹ Las cadenas laterales polares poseen los átomos electronegativos N, O, S, cinco de las cadenas laterales polares están cargadas (ionizadas) a $pH = 7$ en consecuencia, son solubles en agua, ya que forman fácilmente puentes de hidrogeno; en cambio las cadenas no polares constan solamente de átomos de C y H, no forman puentes de hidrogeno y por consiguiente, son relativamente insolubles en agua.²⁹ La acidez o basicidad de los diversos grupos funcionales presentes en los aminoácidos se describe por lo general en términos de la constante de disociación de cada funcionalidad en su forma ácida protonada. Otros aminoácidos tienen grupos funcionales que participan en reacciones químicas importantes.

Los aminoácidos constituyen una clase importante de compuestos nitrogenados de origen natural. La función biológica de los aminoácidos se conocen muy bien, pues son las unidades monoméricas a partir de las cuales se constituyen biopolímeros, cuya base es el enlace peptídico (por ejemplo, proteínas, enzimas, entre otros).²⁹

Los aminoácidos también se pueden clasificar como glucogénicos o cetogénicos, de acuerdo como ocurre la biodegradación. Por otra parte, los aminoácidos se agrupan con base en los precursores, a partir de los cuales se sintetizan en los sistemas vivos.

En otro esquema, los aminoácidos se clasifican como esenciales, si un sistema vivo específico debe obtenerlos de su dieta (por ejemplo: leucina, lisina, valina, treonina), o no esenciales, si puede sintetizarlos de forma interna (por ejemplo la cisteína).²⁹

Se conocen alrededor de 700 aminoácidos naturales hasta la actualidad pero los veinte aminoácidos, **figura 5**, que se encuentran en proteínas presentan una gran

versatilidad química, por lo que son ampliamente estudiados en diversos campos de la ciencia.²⁹

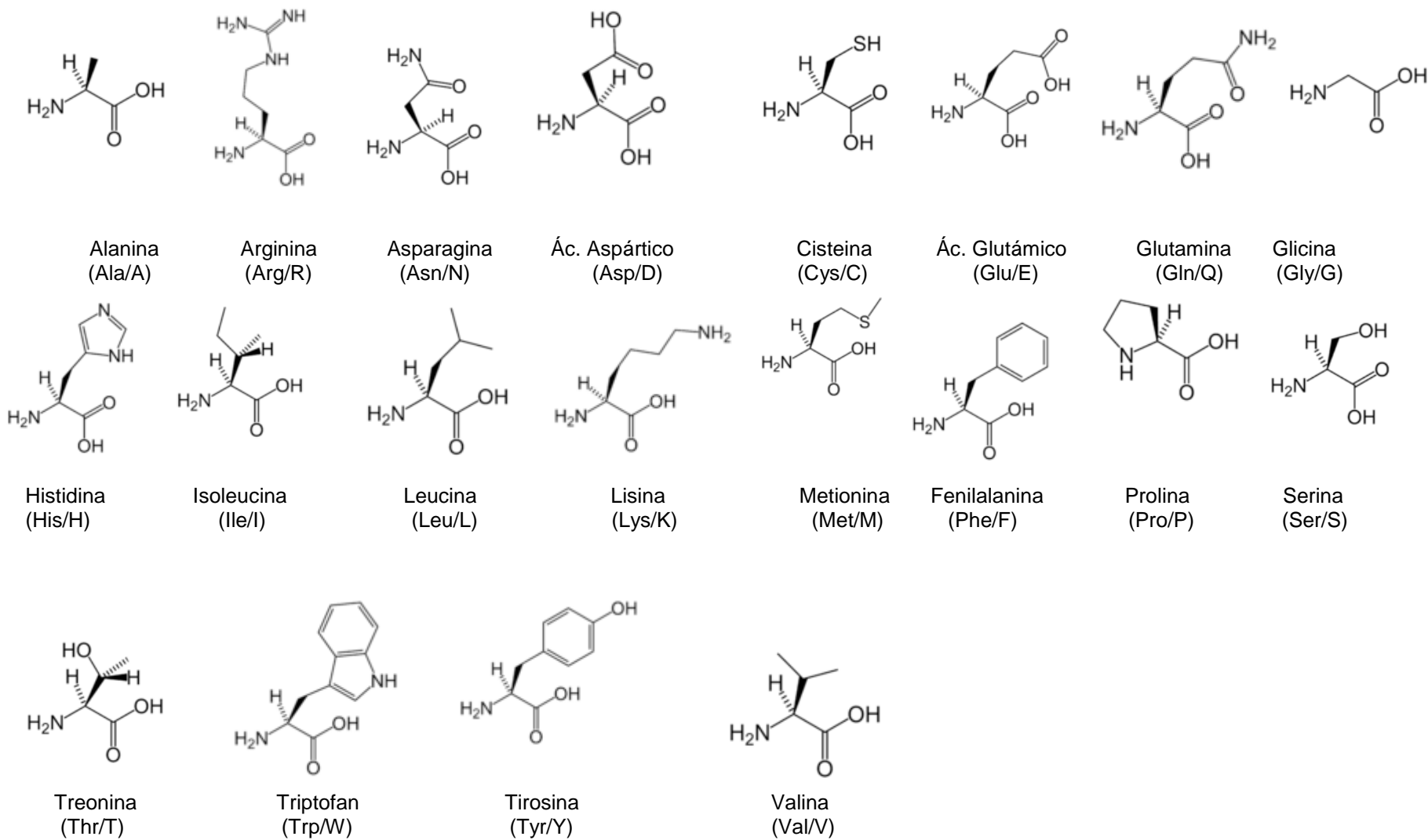


Figura 5. Estructura y abreviaciones de los 20 aminoácidos protéicos. ³⁰

En los aminoácidos ocurre una reacción interna ácido-base para formar en un momento el ión bipolar conocido como *zwitterión*, **figura 6**, por lo que debido a las cargas iónicas resultantes, los aminoácidos presentan ciertas propiedades de sales y poco comunes como lo son:

- Presentan un punto de fusión o descomposición por encima de los 200°C
- Son solubles en agua y disolventes polares mientras que son insolubles en disolventes no polares
- Presentan elevados momentos bipolares en comparación con los ácidos y aminas
- Tienen una naturaleza menos ácida que la mayoría de los ácidos carboxílicos y a su vez son menos básicos que la mayoría de las aminas

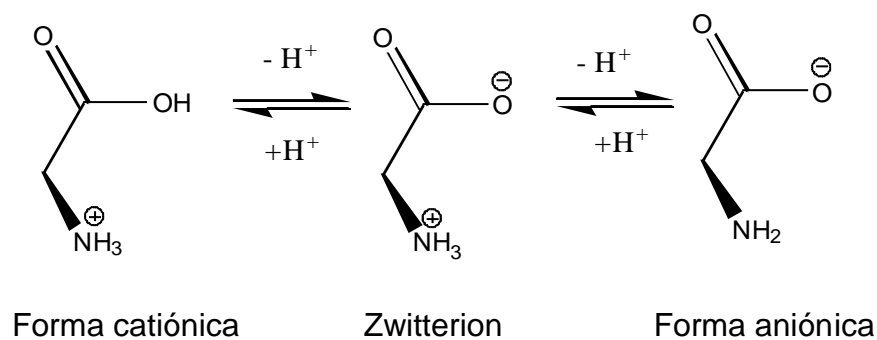


Figura 6. Reacción interna de equilibrio ácido-base de los aminoácidos.^{29,30}

Los aminoácidos se clasifican como esenciales, si un sistema vivo específico debe obtenerlos de su dieta (por ejemplo: leucina, lisina, valina, y treonina), o no esenciales, si puede sintetizarlos de forma interna, por ejemplo, cisteína.²⁹

Los aminoácidos se agrupan en cuatro categorías según las propiedades de sus cadenas laterales.²⁹

Los seres humanos sólo pueden sintetizar aproximadamente la mitad de los aminoácidos que necesitan para fabricar sus proteínas. Para formar las proteínas, los aminoácidos se unen eliminando agua entre el grupo carboxílico y el grupo α -amino. Este tipo de enlace se le conoce como enlace peptídico y es del tipo de las amidas, **figura 7**.

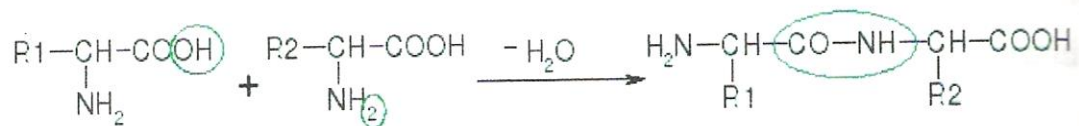


Figura 7. Formación del enlace peptídico entre aminoácidos.²⁹

De esta forma pueden unirse centenares de aminoácidos, dando origen a las cadenas peptídicas. Una proteína puede contener varias cadenas peptídicas.

2.4.1. El triptófano

El triptófano ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$) abreviado como Trp o W, es un aminoácido aromático, **figura 8**. Uno de los aspectos más relevantes de su biosíntesis es el mecanismo a través del cual los anillos aromáticos se forman a partir de precursores alifáticos. La parte aromática está unida al carbono a través de un carbono metilénico. El grupo R del triptófano tiene una estructura heterocíclica llamada indol.

Es uno de los 20 aminoácidos incluidos en el código genético (codón UGG), se clasifica entre los aminoácidos apolares, también llamados hidrofóbicos.

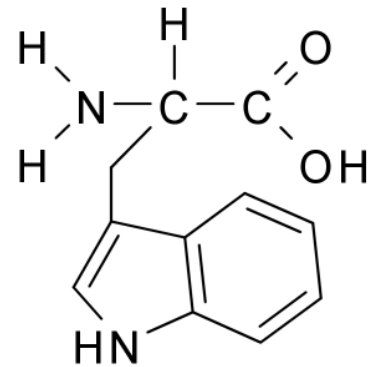
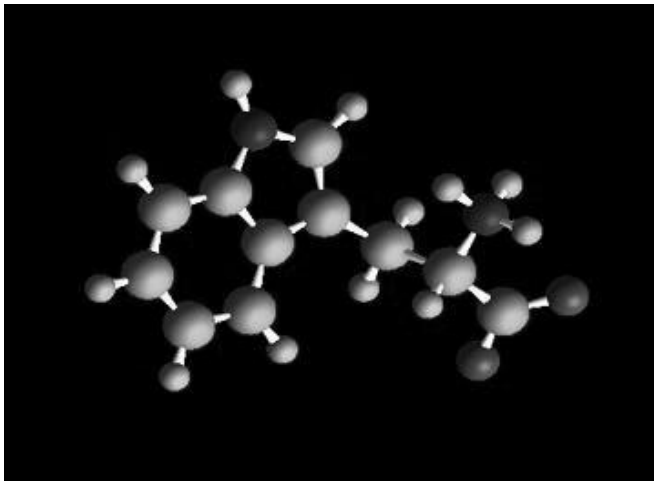


Figura 8. Estructura del triptófano.

La **tabla 1**, reúne las propiedades físicoquímicas del triptófano.

Tabla 1. Propiedades físicoquímicas del triptófano.

Peso molecular	Pto. de fusión	Pto. de ebullición	pK_a -COOH	pK_a -NH₃
204.23 g/mol	227.85 °C	-273.15 °C	2.38	9.34

El triptófano es un aminoácido esencial, es decir, que sólo se obtiene a través de la alimentación. Abunda en los huevos, la leche, los cereales integrales, el chocolate, la avena, los dátiles, las semillas de sésamo, los garbanzos, las pipas de girasol, las pipas de calabaza, los cacahuetes y la espirulina.³¹ Las personas que no ingieren estos alimentos tienen mayor riesgo de deficiencia de triptófano así como aquellas personas sometidas a altos niveles de estrés. Para un buen metabolismo del triptófano se requieren niveles adecuados de vitamina B6 y de magnesio.³¹

Además de su incorporación a las proteínas del cuerpo, el triptófano se sabe que juega importantes funciones biológicas, la mayoría de ellos asociados a las vías metabólicas implicadas en el catabolismo de triptófano. El triptófano es el precursor para la síntesis de la serotonina, un neuromediador importantes asociadas al estado de ánimo, la respuesta de estrés, el sueño y del apetito. Desde un punto de vista cuantitativo, la proporción de triptófano para la producción de serotonina es muy bajo: menos del 10% de triptófano, que se degrada sería en serotonina. El transporte y la disponibilidad de triptófano en el cerebro parece ser una de las medidas de limitación para la síntesis de serotonina en el cerebro. Dietas de baja triptófano se sabe a deprimir el consumo de alimento. La relación entre el triptófano y serotonina suele ser considerado como el mecanismo involucrado en el efecto depresivo de la dieta baja triptófano sobre el apetito. La mayor parte de la degradación del triptófano, se produce a través de la vía quinurenina complejo.³¹

El metabolismo del triptófano es diferente al de cualquier otro metabolito. El precursor principal de este compuesto es el ácido antranílico o antranilato y después de una serie de reacciones químicas el paso final se caracteriza por la actuación de la triptófano sintetizado sobre la unión de indol-3-glicerofosfato más serina para dar lugar al gliceraldehído-3-fosfato y triptófano. Esta reacción se lleva a cabo en dos pasos, con el indol como intermediario unido al sitio activo de la enzima.

Existe una extensa bibliografía³² acerca de la determinación de las constantes de acidez del aminoácido triptofano, en diferentes medios iónicos y temperaturas, la **tabla 2** reúne un conjunto de valores de pK_a , obtenidos en KCl a diferentes temperaturas. Solo han sido escogidos estos valores, porque ellos están relacionados con el medio iónico empleado en este trabajo, **tabla 2**.

Tabla 2. Valores de pK_a reportados en la bibliografía.³²

Medio iónico / Temperatura	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
KCl 0.1 M /25° C		9.39	33
KCl 0.5 M /25° C	2.37	9.381	34
KCl 0.1 M /25° C	2.40	9.34	35
KCl 0.15 M /20° C	2.40	9.20	36
KCl 0.1 M /25° C	-	9.4	37
KCl 3.0 M /25° C	2.71(2)	9.57(2)	38

Nota: algunos trabajos no reportan los errores ()

Se observa que los valores de los pK_a , son muy similares entre sí a pesar de haberse empleado concentraciones diferentes de KCl y diferentes temperaturas.

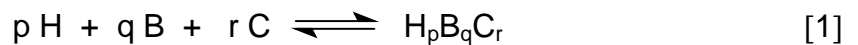
2.5. Complejos de V(V) – triptófano

Después de una revisión bibliográfica exhaustiva, no se halló información sobre los posibles complejos de vanadio(V) y triptofano, lo que motivó la realización de éste Trabajo Especial de Grado.

3. FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1. Ley de acción de masas y escala de actividades ³⁹

En una disolución acuosa la interacción de varios reactivos H, B y C para formar uno o varios complejos $H_pB_qC_r$, brevemente (p, q, r), según el esquema general de reacciones [1], se cuantifica en el equilibrio para cada uno de ellos por la Ley de acción de masas (LAM) [2], donde h , b y c son las concentraciones



$$c_{pqr} = \Phi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [2]$$

en equilibrio de los reactivos H, B y C y c_{pqr} , β_{pqr} y Φ_{pqr} representan la concentración, la constante de equilibrio del complejo y el producto de los coeficientes de actividad de las especies involucradas (p,q,r), respectivamente. ^{39,40}

Desde los años cincuenta se ha impuesto el uso del método del medio iónico en el estudio de equilibrios de disolución, es decir, en lugar de usar agua como disolvente, utilizar una disolución concentrada de una sal inerte, como KCl 3,0 M y mantener la concentración de las especies reaccionantes, por ejemplo, H^+ , VO^{2+} , HC y productos (p, q, r) mucho más baja que la de los iones del medio, es decir, K^+ y Cl^- , entonces es posible emplear concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas como la ley de acción de masas, la ecuación de Nernst, etc. ⁴¹

Aunque parezca incorrecto, esto es tan válido como lo tradicional, ya que la única diferencia radica en que se está utilizando una escala de actividades diferente. La escala de actividades del medio iónico se define considerando que los coeficientes de actividad se acercan a la unidad, conforme la composición de la disolución se acerca a la del disolvente, es decir, el medio iónico puro. ⁴²

Experimentalmente, se ha demostrado que los coeficientes de actividad permanecen constantes e iguales a la unidad, dentro de los errores experimentales, siempre que las concentraciones de los reactivos y productos se mantengan a un nivel inferior a un 20% de la concentración de los iones del medio. ⁴²

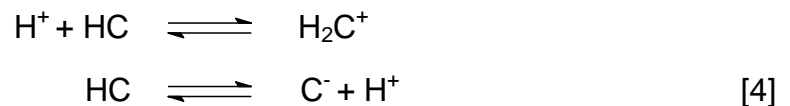
En consecuencia, en la LAM [2] se tiene que $\Phi_{pqr} = 1$ y análogamente al caso clásico de agua como disolvente, las constantes de equilibrio β_{pqr} pueden considerarse como constantes termodinámicas en el medio iónico elegido, por ejemplo, KCl 3,0 M y por tanto, la concentración en equilibrio de un determinado complejo (p, q, r) viene dada por la expresión [3]. ⁴³

$$c_{pqr} = \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [3]$$

3.2. Niveles de referencia

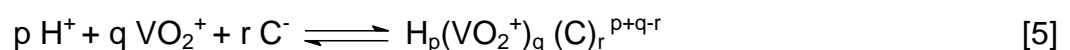
3.2.1 Sistema H^+ - triptofano

Para determinar las constantes de acidez de del triptófano, se empleó el siguiente esquema de reacciones [4].



3.2.2 Sistema H^+ - V(V) – triptofano

Para el caso de la determinación de las constantes de formación de los complejos del sistema H^+ - VO_2^+ - triptofano, se empleó la siguiente nivel reacción general [5].



3.3 Medidas de $emf(H)$ ³⁹

La medida de $emf(H)$ es el método más conveniente para la determinación de constantes de estabilidad, debido a que permite medir al menos una de las concentraciones en equilibrio de las especies iónicas en disolución con gran exactitud y sin suposiciones. En este trabajo la concentración de los iones H^+ en equilibrio, h , se determinó mediante la pila [6], donde REF = KCl 3.0 M / KCl 3.0 M, Hg_2Cl_2 / Hg , Pt;



S = disolución problema en equilibrio y EV = electrodo de vidrio.

A 25 °C el potencial (mV) de la pila [6] viene dado por la ecuación [7], siendo E_0 el potencial normal y J, una constante relacionada con el potencial de la unión líquida //.^{44, 39}

$$E = E_0 + J h + 59.16 \log h \quad [7]$$

Ahora bien, en disoluciones que sólo contengan ácido o base fuerte, se cumple el balance de H^+ [8].^{45, 39}

$$h = H + K_W h^{-1} \quad [8]$$

A $pH < 7$ se tiene que $h = H$ y la ecuación [7] se transforma en la [9].

$$E - 59.16 \log H = E_0 + J H \quad [9]$$

En consecuencia, se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila [6], valorando una alícuota de la solución $\{H\}$ por adiciones sucesivas de la disolución $\{OH\}$, hasta alcanzar el punto de equivalencia.³⁹

4. OBJETIVOS

En el presente trabajo se realizó el estudio de los sistemas H^+ - triptófano y H^+ -V(V)- triptófano mediante medidas de fuerza electromotrices $emf(H)$ a 25 °C, utilizando como medio iónico inerte KCl 3.0 M, como parte de un proyecto que se está llevando a cabo en el Centro de Equilibrios en Solución (CES), sobre la formación de complejos entre el V(III), V(IV), V(V) y valencia mixta con distintos aminoácidos.

Para llevar a cabo éste objetivo:

- Fueron determinadas las constantes de acidez del sistema H^+ -triptófano, empleando medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ en KCl 3.0 M a 25 °C.
- Fueron determinadas las constantes de formación de los complejos formados en el sistema H^+ -V(V)-triptófano, empleando medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ en KCl 3.0 M a 25 °C.

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL


5.1. Reactivos y disoluciones


La siguiente tabla muestra, los reactivos y materiales que serán empleados en este trabajo.


Tabla 3. Reactivos y materiales.


Reactivos	Materiales
<ul style="list-style-type: none"> ➤ HCl ampolla Fixanal Riedel-de Haën 0.100M. ➤ KOH ampolla Fixanal Riedel-de Haën 0.100M. ➤ KCl Merck p.a ➤ V₂O₅ Merck p.a ➤ Triptófano Merck p.a ➤ N₂ libre de CO₂ ➤ Agua tridestilada 	Material volumétrico calibrado; buretas, pipetas, etc.

A partir de los cuales se prepararon las siguientes disoluciones:

 **{mi}** ≡ disolución de medio iónico 3.0 M. Se preparó por pesada de KCl dilución y aforo en atmósfera de N₂.

 **{H}** ≡ disolución de (K, H)Cl 3.0 M, se preparó a partir de la ampolla de HCl, previa adición de KCl, se aforó en atmósfera de N₂ y normalizó frente a KHCO₃.

 **{OH}** ≡ disolución de K(OH,Cl) 3.0 mM, se preparó a partir de la ampolla de KOH, previa adición de KCl. Se aforó en atmósfera de N₂ y se normalizó frente a la disolución **{H}**.

 **{V(V)}** ≡ ésta disolución se preparó a partir una cantidad pesada de V₂O₅ a la cual se disolvió en KOH, calentando posteriormente a una temperatura de 40 °C en baño María. Una vez fría la mezcla se añadió una cantidad pesada de KCl hasta alcanzar una concentración 3000 mM. Todo el procedimiento se llevó a cabo en atmósfera de N₂. La disolución resultante se normalizó frente a una disolución de Fe(II) en H₂SO₄ 1 M, simultáneamente valorada frente a una disolución de KMnO₄.

 El triptófano fue empleado preparando una solución madre 100 mM.

5.2. Instrumentos de medida

- ✓ Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer pHC2401-8.
- ✓ Potenciómetro Orión 420 A+.
- ✓ Baño - Termostato de agua fabricado en el CES.
- ✓ Reactor de vidrio Metrohm EA 876-5.
- ✓ Material volumétrico calibrado.

En la **figura 9** se muestra el montaje experimental empleado en este trabajo.



Figura 9. Equipo que será empleado en este trabajo. a) Celda de reacción, b) electrodo de vidrio con referencia interna, c) bureta, d) pHmetro, e) sistema de agitación, (f) termostato de agua, g) frascos lavadores y h) bombona de N_2 .⁴⁶

5.3. Procedimiento de medida

Las medidas de $emf(H)$, se llevaron a cabo valorando una disolución **S** contenida en el reactor, con alícuotas sucesivas de una disolución **T** añadidas desde una bureta. Se utilizó un reactor de vidrio Pyrex de paredes dobles, termostatzado a 25.0 (1) °C, haciendo bombear agua desde un termostato a 25.0 (1)°C. El reactor estaba provisto de una tapa con varias bocas disponibles, en las cuáles se colocaron el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y la salida de gases, **figura 9**.

La disolución del reactor se mantuvo agitada magnéticamente bajo atmósfera de N₂, libre de CO₂ y O₂, burbujeando el gas a través de una serie de frascos lavadores que contenían disoluciones de V(II) en medio ácido y en presencia de Zn(Hg), HCl 0.1 M, KOH 0.1 M y KCl 3.0 M, con el fin de eliminar O₂, impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico, respectivamente. Tanto el equipo, como el operador se mantendrán en un ambiente termostatzado a 25.0 (1) °C, **figura 9**.

Se realizaron varios experimentos, cada uno de los cuales comprendió dos etapas. La *etapa 1*, una titulación ácido-base fuerte, que permitió determinar los parámetros E_0 y J de la pila [6]. En el estudio del sistema H⁺ - V(V)- triptofano, después de culminar la *etapa 1*, en la *etapa 2* se agregó una alícuota del ligando y al disolverse éste completamente, se agregó un volumen de la disolución de **{V(V)}**, seguidamente fue añadido desde una bureta porciones de la disolución **{H}**, con la finalidad de determinar la estequiometría (p, q, r) y las constantes de estabilidad β_{pqr} de las especies formadas.

Fueron empleadas varias relaciones ligando:metal R.

5.4. Tratamiento de los datos ³⁸

Los datos experimentales $[H, B, C, E_o, J, (v, E)_{np}]_{ns}$ ($ns = n^\circ$ de experimentos, $np = n^\circ$ de puntos en cada experimento) serán tratados utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP. ⁴⁷

Para la *etapa 1* se minimizo la función [10] para obtener así los valores definitivos de E_o y J de la pila [6].

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad [10]$$

Los datos de la *a etapa 2* fueron analizados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP,⁴⁷ minimizando la función [11] donde, $\theta_B (= (H - h) / B)$ y $\theta_C (= (H - h) / C)$ es el n° medio de protones asociados por mol de metal y ligando, respectivamente.

$$\begin{aligned} U_2 &= \sum (\theta_B - \theta_B^*)^2 \\ U_3 &= \sum (\theta_C - \theta_C^*)^2 \end{aligned} \quad [11]$$

θ_B^* y θ_C^* representan los correspondientes valores teóricos calculados según el modelo de nk especies $(p, q, r, \beta_{pqr})_{nk}$ y $(p, q, \beta_{pq})_{nk}$ en cada caso.

Puesto que las sumas de mínimos cuadrados [11] se puede considerar una función [12] de las constantes de estabilidad β_{pqr} y de los posibles errores

$$U = U ((\beta_{pqr})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [12]$$

sistemáticos cometidos en la determinación de los parámetros E_o y J de la ecuación [7] o bien, en las concentraciones totales H , B y C de los reactivos involucrados, variando sistemáticamente la combinación de nk especies y nks errores, se podría

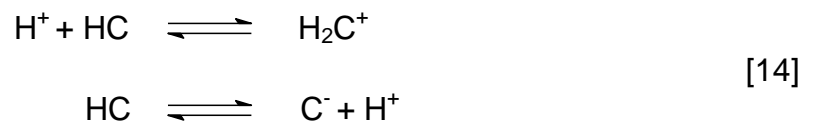
encontrar el modelo $(p, q, r, \beta_{pq})_{nk}$ que en el último término, incluya todas las especies razonablemente posibles, hasta alcanzar un mínimo para [12] o bien, para la desviación típica o estándar [13], siendo n el número de puntos experimentales.

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{n-nk}} \quad [13]$$

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Sistema H⁺- triptófano (HC)

Los datos del sistema H⁺-triptófano, fueron analizados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP,⁴⁷ empleando el nivel de reacciones [4].



Fueron analizados los datos obtenidos en este trabajo, en conjunto con los datos obtenidos por Pedroza³⁸ en el 2011, obteniendo las mismas constantes reportadas por este autor, las cuales fueron determinadas en las mismas condiciones experimentales que las de este trabajo. En la **tabla 4**, se resume los valores obtenidos, en términos de pK_a .

Tabla 4. Valores de las constantes de acidez en términos de $\log \beta_{\text{por}}$ y los pK_a calculados para el sistema H⁺- triptófano (KCl 3.0 M, 25 °C) obtenidas en este trabajo.

Equilíbrios	pK_a
HC/H ₂ C ⁺	2.71(2)
HC/C ⁻	9.57(2)
$\sigma(\theta_c)$	0.02

La **figura 10** muestra los valores de $\theta_c(pH)$ para el sistema H⁺-triptófano construida del análisis de los datos en conjunto.³⁸

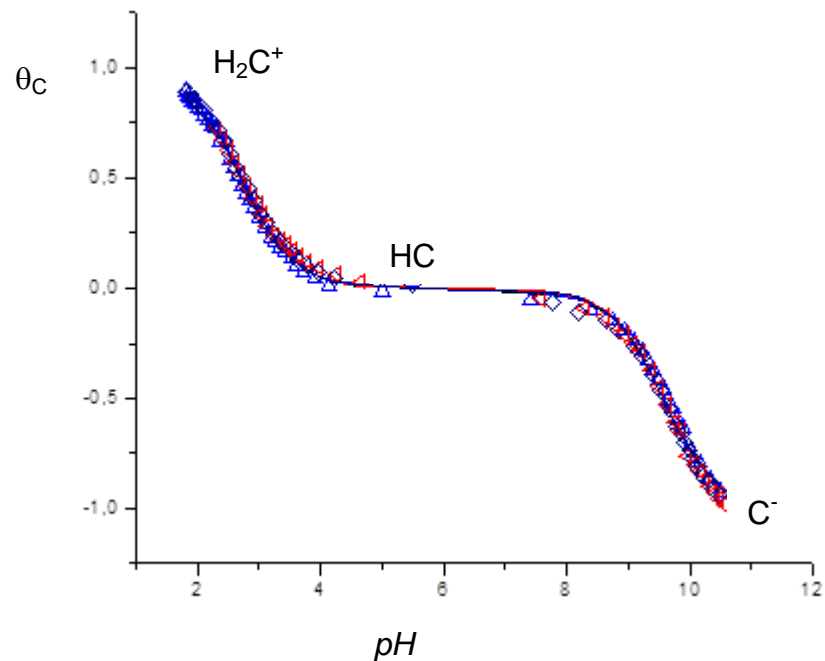


Figura 10. Datos $\theta_C(pH)$ del sistema H^+ - triptófano, reportado en el trabajo de Pedroza.³⁸

De la figura anterior se observa un conjunto de puntos que representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida suponiendo los valores de las constantes obtenidas en la **tabla 4**. Se observa un buen ajuste de los datos experimentales con el modelo teórico formado por las especies H_2C^+ , HC y C^- .³⁸

En la figura anterior observamos que los datos de θ_C tienden +1, a pH aproximado de 2.8, lo que corresponde a la protonación de la especie HC , para formar H_2C^+ . Para valores de θ_C 0, predomina la especie neutra HC , la cual pierde un protón para formar C^- a $pH > 8$.

En la **figura 11** se muestra el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema.

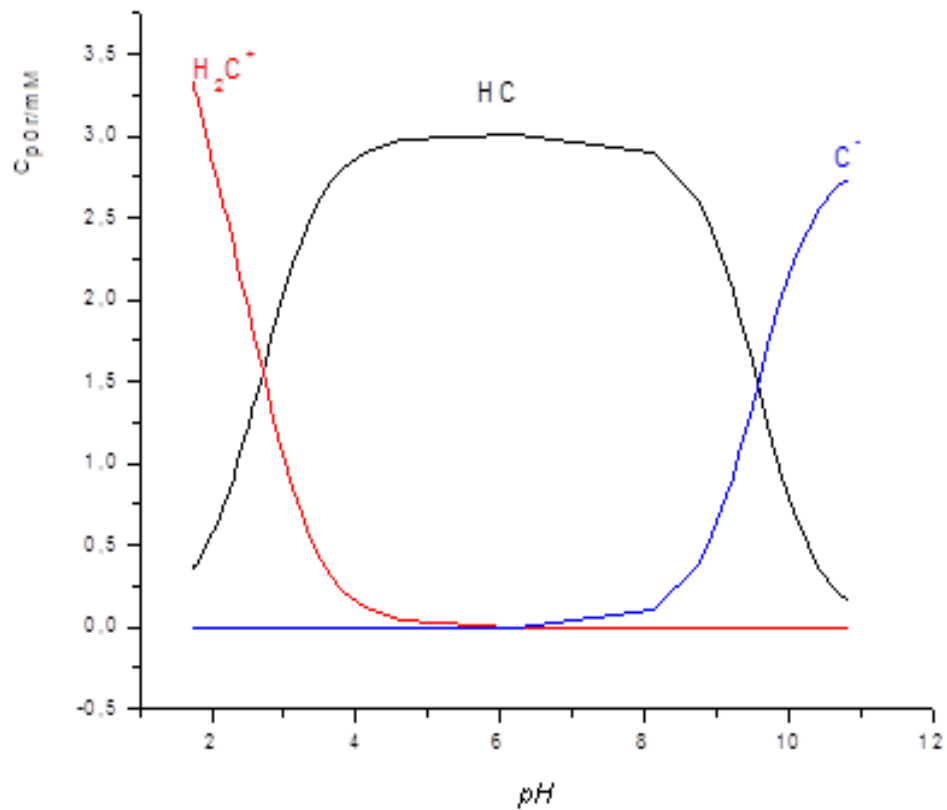


Figura 11. Diagrama de distribución de especies para el sistema H^+ - triptófano, reportado en el trabajo de Pedroza.³⁸

La especie más abundante es la especie HC en un amplio intervalo ($3 \leq pH \leq 9$); en la zona ácida ($pH \leq 3$) predomina la especie protonada H_2C^+ . En la zona alcalina predomina la especie (C^-) a $pH > 8$.

6.2. Sistema H^+ - V(V) – triptófano (HC)

Para el análisis de los datos del sistema H^+ - V(V) – triptófano (HC), fueron empleadas las relaciones ligando:metal $R = 1:1$ y $2:1$.

Los datos de este sistema fueron analizados empleando el programa LETAGROP⁴⁷ minimizando las funciones $\theta_B(pH)$ y $\theta_C(pH)$. La **tabla 5**, muestra el modelo de especies propuesto y los valores de $\log \beta_{pqr}$ obtenidos.

Tabla 5. Constantes de formación ($\log \beta_{pqr}$) obtenidas en este trabajo, para los complejos (p,q,r) del sistema H^+ - V(V) -triptófano.

Especie	p,q,r	$\log \beta_{pqr}$ (3s)	
$[H_2VO_2C]^+$	2 1 1	20.30(4)	20.30(5)
HVO_2C	1 1 1	17.56(4)	17.56(5)
$H_4VO_2C_2$	4 1 2	36.4(1)	36.41(8)
$\sigma(\theta_c)$		0.035	
$\sigma(\theta_B)$			0.046

En las **figuras 12** y **13** se presentan los datos de $\theta_C(pH)$ y $\theta_B(pH)$, para las relaciones $R = 1:1$ y $2:1$. Similarmente al caso anterior los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida suponiendo el modelo teórico de la formación de los complejos $[H_2VO_2C]^+$, HVO_2C y $H_4VO_2C_2$.

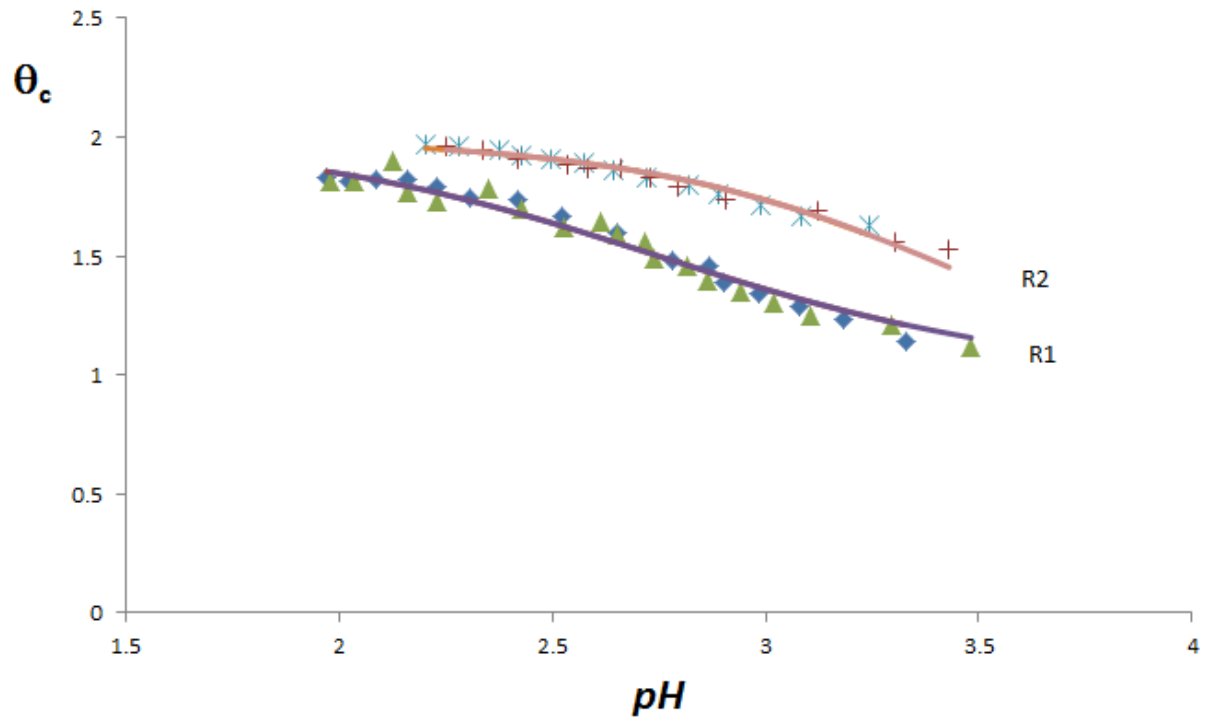


Figura 12. Datos $\theta_c(pH)$ para sistema H^+ - V(V) – triptófano obtenidos en KCl 3.0 M a 25 °C.

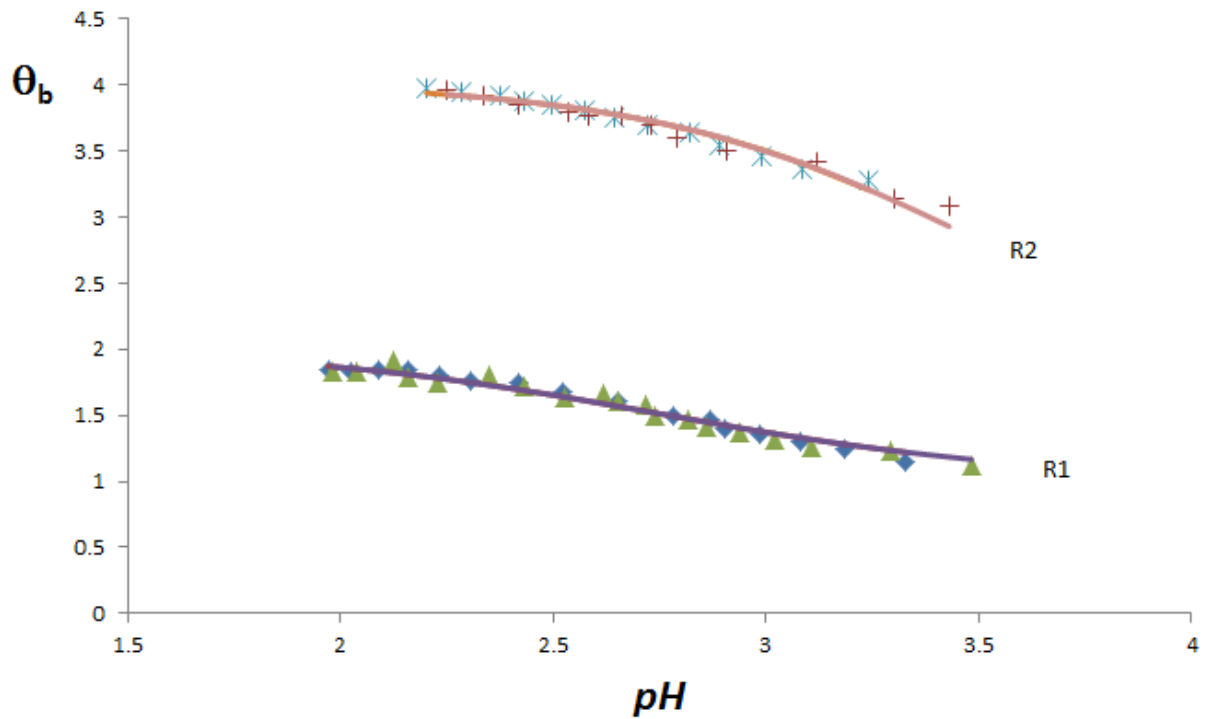


Figura 13. Datos $\theta_b(pH)$ para sistema H^+ - V(V) – triptófano obtenidos en KCl 3.0 M a 25 °C.

De las figuras anteriores se observa un corto intervalo de pH , donde fueron llevado a cabo los experimentos, esto debido a la inestabilidad de los potenciales medidos a partir de $pH = 3.5$.

En la **figura 12**, se observa un buen ajuste de los datos con el modelo propuesto. No se observa una separación considerable de las curvas a medida que aumenta R . Cuando se minimizan los datos en función de la concentración del metal, **figura 13**, se puede observar una separación más marcada de las curvas para los diferentes valores de R empleados, producto de los protones involucrados en la reacción de formación de los complejos $[H_2VO_2C]^+$, HVO_2C y $H_4VO_2C_2$.

A partir de las constantes dadas en la **tabla 5**, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies para las relaciones $R = 1:1$ y $2:1$, empleadas, **figura 14 y 15**.

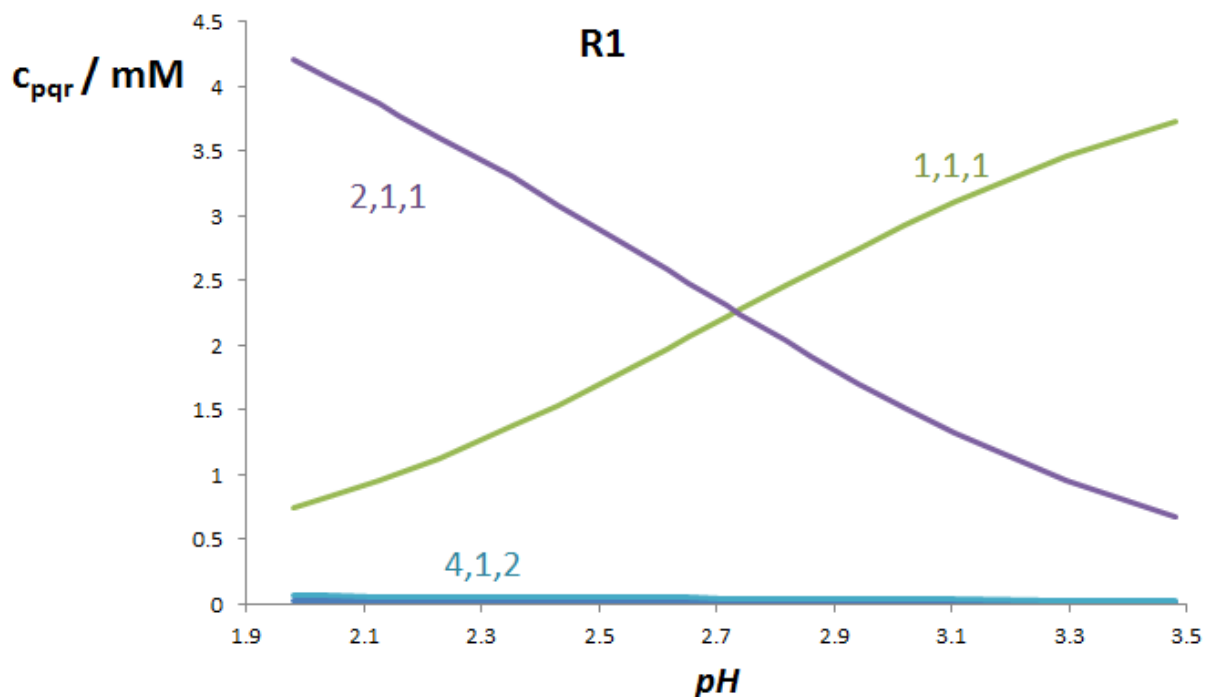


Figura 14. Diagrama de distribución de especies en función del pH , del sistema H^+ -V(V)-triptófano para $R = 1:1$.

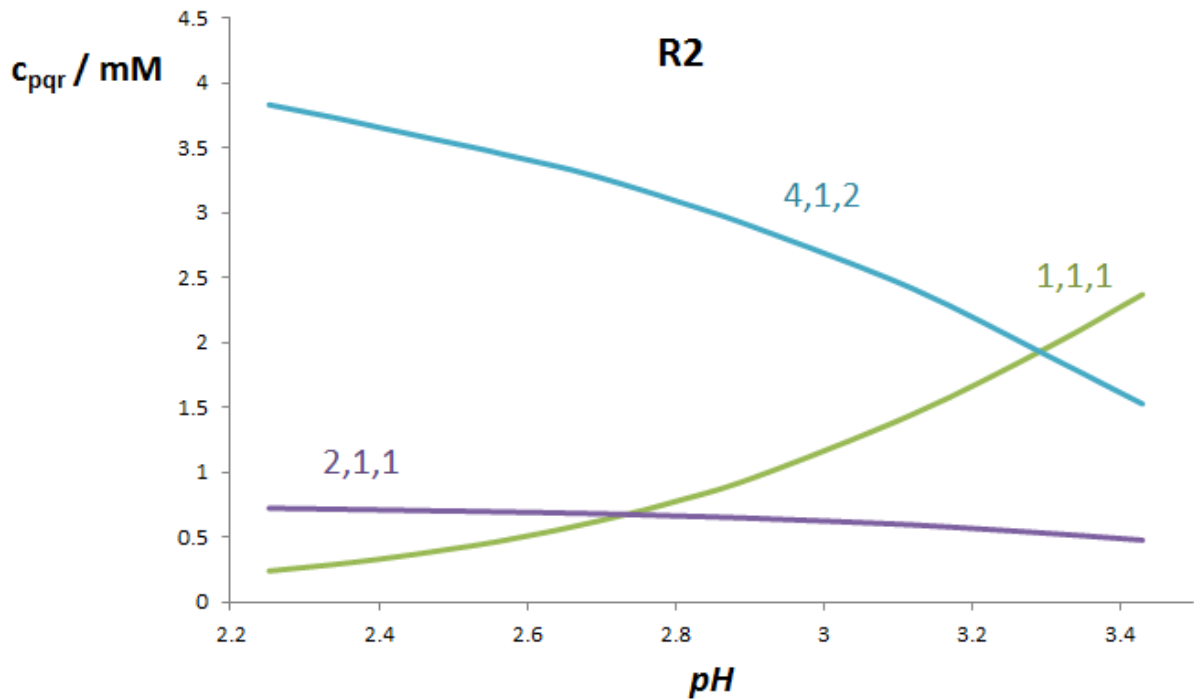


Figura 15. Diagrama de distribución de especies en función del pH , del sistema H^+ -V(V)-triptófano para $R = 2:1$.

En las figuras anteriores se observa que los diagramas no están muy definidos, esto debido al corto intervalo de pH empleado.

Para la relación $R = 1:1$, **figura 14**, los complejos (1,1,1) y (2,1,1) presentan similar abundancia, el segundo predomina a pH menos ácidos que el primero; mientras que el complejo (4,2,1) se encuentra en concentraciones casi despreciables.

Para la relación $R = 2:1$, **figura 15**, el complejo (4,1,2) es el más abundante en el intervalo $2,2 \leq pH \leq 3,2$, mientras que la especie (1,1,1) aumenta su concentración a $pH \geq 3$. La especie ahora menos abundante es el complejo (2,1,1).

Es interesante observar la especiación de los sistemas $H^+ - V(IV) - \text{triptófano}$ y $H^+ - V(V) - \text{triptófano}$. La **tabla 6** reúne los modelos de especies de ambos sistemas y sus respectivas constantes de formación en términos del $\log \beta_{pqr}$ obtenidos en las mismas condiciones, KCl 3.0 M a 25 °C.

Tabla 6. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ de los complejos formados en los sistemas $H^+ - V(IV) - \text{triptófano}$ ³⁸ y $H^+ - V(V) - \text{triptófano}$, obtenidos en las mismas condiciones, KCl 3.0 M a 25 °C.

Especies	(p, q, r)	$\log \beta_{pqr}$ $H^+ - V(IV) - \text{triptófano}$ ³⁸	$\log \beta_{pqr}$ $H^+ - V(V) - \text{triptófano}$ este trabajo
$[HVO_2C]^{2+}$	1,1,1	11.73(4)	-
$[VOC]^+$	0,1,1	7.74(3)	-
$[H_2VO_2C]^+$	2,1,1	-	20.30(4)
HVO_2C	1,1,1	-	17.56(4)
$H_4VO_2C_2$	4,1,2	-	36.4(1)
$\sigma(\theta_c)$		0.010	0.035

Nota: el número () representan los errores

En primer lugar se observa que las constantes obtenidas en el sistema $H^+ - V(V) - \text{triptófano}$, son más altas que las reportadas para el sistema $H^+ - V(IV) - \text{triptófano}$, infiriendo mayor estabilidad de las especies formadas con el V(V). Hay una especie en común en ambos sistemas, el complejo (1,1,1). En segundo lugar se observa la formación de una especie con 4 protones y 2 ligandos asociados al V(V), mientras que en el caso del V(IV) no se forma. Pareciera entonces que la estructura del ion vanadilo(V) favorece la formación de más especies, con mayor estabilidad que el caso del (IV). En la **figura 16** se muestran las probables estructuras de los complejos $[H_2VO_2C]^+$, HVO_2C y $H_4VO_2C_2$.

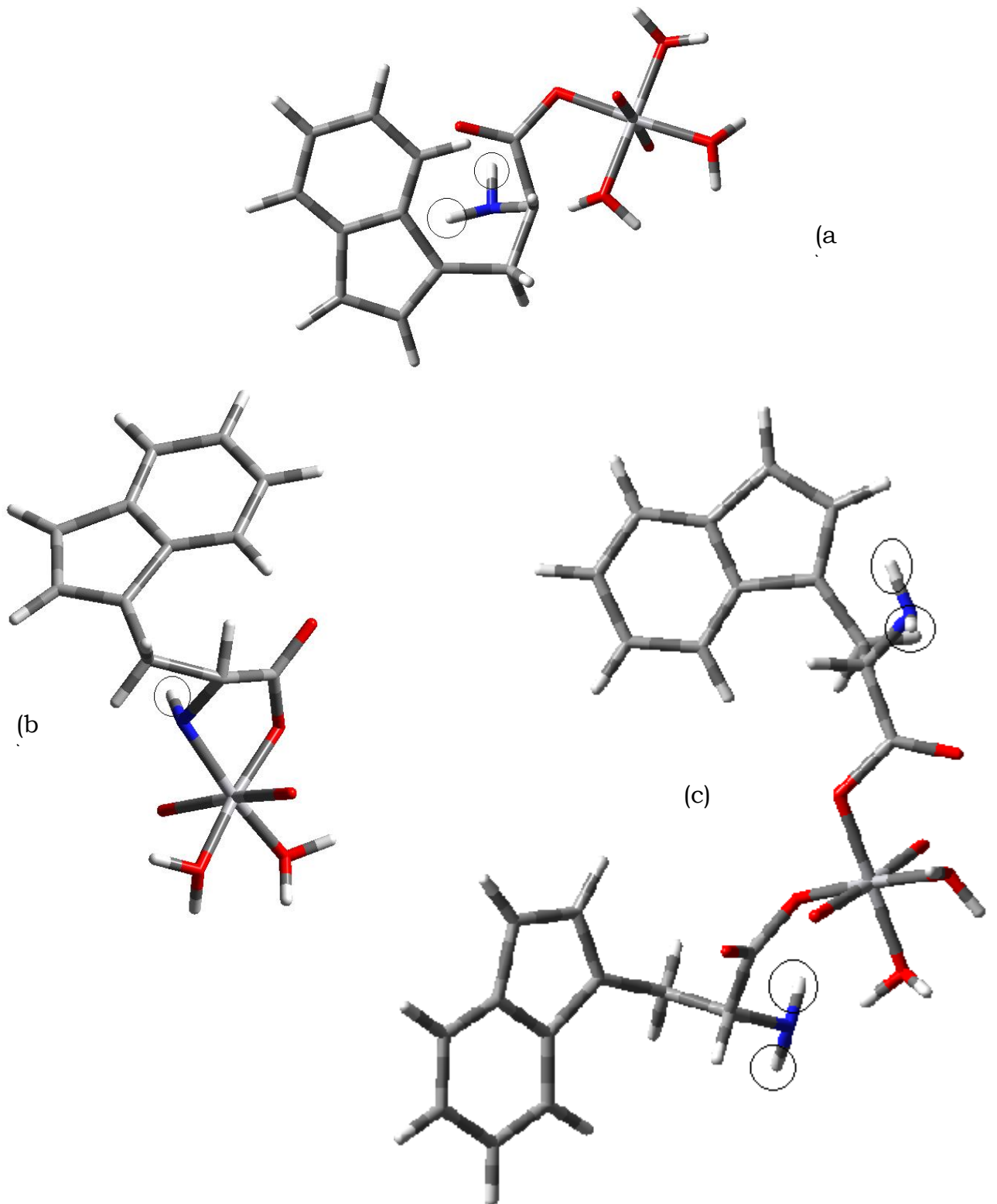


Figura 16. Posibles estructuras de los complejos a) $[\text{H}_2\text{VO}_2\text{C}]^+$, b) HVO_2C y c) $\text{H}_4\text{VO}_2\text{C}_2$.

En la **figura 16a**, se propone que los dos protones se encuentran situados sobre el átomo de N del ligando. Para el caso del complejo HVO_2C , **figura 16b**, se propone una estructura quelatada que forma un anillo de 5 miembros. Finalmente para el caso del complejo $\text{H}_4\text{VO}_2\text{C}_2$, todos los protones se sitúan sobre los átomos de N de los ligandos trioptófano, **figura 16c**.

7. CONCLUSIONES

- Se determinaron las constantes de acidez del triptófano, mediante medidas de fuerza electromotriz $emf(H)$, utilizando como medio iónico KCl 3.0 M a 25°C. El análisis de los datos se realizó mediante el programa de mínimos cuadrados LETAGROP, obteniéndose los valores de las constantes de acidez del triptófano (pK_a HC/H₂C⁺ 2.71(2); HC/C⁻ 9.57(2)).
- En el estudio del sistema H⁺-V(IV)-triptófano en KCl 3.0 M a 25 °C el modelo que mejor ajusto a los datos experimentales fue: [H₂VO₂C]⁺, HVO₂C y H₄VO₂C₂.
- Fueron determinadas las constantes de formación de los complejos formados del sistema H⁺-V(IV)-triptófano, en términos de log β_{Pqr}: ([H₂VO₂C]⁺ (20.30(4)); HVO₂C (17.56(4)) y H₄VO₂C₂ (36.4(1)).
- Las constantes obtenidas en el sistema H⁺- V(V) – triptófano, son más altas que las reportadas para el sistema H⁺- V(IV) – triptófano, infiriendo mayor estabilidad de las especies formadas con el V(V).

8. BIBLIOGRAFIA

1. F. Cotton, G. Wilkinson, *Advances Inorganic Chemistry*. 5th Ed., versión en castellano (1988).
2. *Enciclopedia Barsa*, tomo 1, EE.UU. (1957).
3. Ch. Baes, R. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, John Willey & Sons, Nueva York, p. 199 (1976).
4. L. V. Boas, J. C. Poeso, Vanadium, en G. Wilkinson (Ed.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, 3, 487 (1987).
5. Ch. Baes y R. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, John Willey & Sons, Nueva York, p.199 (1976).
6. D. Richens, C. Chem, *The Chemistry of Aqua Ions*, John Willey & Sons, Toronto, p. 235 (1976).
7. *Diccionario Enciclopédico Salvat Universal*, Salvat Ed.,15^a Edición, Barcelona, España, tomo 20, (1981).
8. L. Postigo, *Química general aplicada*, Editorial Ramón Sopena, Barcelona, España, (1980).
9. M. L Araujo, *Termodinámica del Vanadio(V) en Solución*, TD, Facultad de Ciencias, UCV (1991).
10. C. Camejo, *Complejos de Vanadio (IV,V) con histidina por medio de medidas de fuerzas electromotrices, emf(H), (KCl 3.0 M, 25°C*. TEG, Facultad de Ciencias, UCV (2006).
11. G. Lubes, *Complejos de Vanadio(III). Hidrólisis del ión V³⁺ a pH >3 (KCl 3.0 M, 25°C)*, TEG, Facultad de Ciencias UCV (2006).
12. A. Aksaralian, J. Lecuna, F. Brito. *An. Quim.*, 64, 343 (1968).
13. Pourbaix. *Atlas of Electrochem. Equilibria in Aqueous Sol.*, Perg. Press. 5ta ed, 240 (1966).
14. A. Zambrano, *Equilibrios de V(V) en solución. 5. Isopolivanadatos (0.4 < z < 0.6, NaCl 3.0 M, 25 °C)*. TEG. Facultad de Ciencias. UCV (1977).

15. L.G. Sillén, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 13, 146 (1959).
16. L. Pattersson, B. Hedman, I. Andersson, N. Ingri, *Chemica Scripta*, 22, 1254 (1983).
17. M. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometallates*, Springer-Verlag, Berlin, p. 5 (1983).
18. K. Tytko, J. Mehmke, *Z. anorg. allg. Chem.*, 503, 67 (1983).
19. D. Dyrssen y T. Sekine, *Acta chem. Scand.*, 15, 399 (1961).
20. N. Ingri y F. Brito, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1971 (1959).
21. F. Brito y N. Ingri, *An. Fís. Quím.* 56B, 165 (Madrid). (1959).
22. F. Brito, *An. Fís. Quím.* (Madrid), 62B, 123 (1966).
23. Martell & M. Calvin, *Chemistry of Metal Chelate Compounds*, Prentice Hall, Nueva York, p. 134 (1952).
24. S. Mateo, F. Brito, *An. Quím.* (Madrid), 68, 37 (1972).
25. M.A. Fox, J.K. Whitesell. *Química Orgánica*. 2da edición, México (2000).
26. L.G Wade, *Química Orgánica*, 2ª Edición, Pearson Education, México (1995).
27. J. Fessenden, M. Fessenden, *Química Orgánica*. Ed. Iberoamerica, México (1982).
28. M. Pine, *Química Orgánica*, 4ª ed., McGraw-Hill, México (1988).
29. L. Lehninger. *Bioquímica Las Bases Moleculares De La Estructura y Función Celular*. Ed. Omega Casanova Barcelona (1973).
30. D. Hernández, *Estudio de la formación de complejos de vanadio(III) con el aminoácido leucina*, TEG, Facultad de Ciencias UCV (2006).
31. N. Le Floc'h, B. Seve, *Livestock Science*, 112, 23–32 (2007).
32. L. Petit, K. Owell, *Stability constants database, IUPAC and Academic Software*, Londres, (1999).

33. I. Batyaev, R. Fogileva, *Zhur. Neorg. Khim.*, 17, 391 (1972).
34. E. Leporati, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 199 (1986).
35. L. Pettit, *Pure & Appl. Chem.*, 56, 247 (1984).
36. N. Vlasova, N. Davidenko, *Zhur. Neorg. Khim.*, 27, 2823(1599) (1982).
37. E. Rogozina, D. Popov, T. Ponikarova, *Zhur. Obshch. Khim.*, 38, 9, 1959 (1968).
38. C. Pedroza, *Estudio de la formación de los complejos de Vanadio (IV). Sistema VO^{2+} - Triptófano (Trp) (KCl 3.0 M, 25 °C)*. TEG, Facultad de Ciencias UCV (2011).
39. M. Peña, *Complejos de vanadio(V) y el ácido aspártico por medio de medidas de fuerzas electromotrices (25 °C, KCl 3.0 M)*. Facultad de Ciencias, UCV (2009).
40. L.G. Sillén. *Master Variables and Activity Scales*, en *Advances in Inorganic Chemistry Series*, 65 (3), 45 (1967).
41. D. Richens y C. Chem., *The Chemistry of Aqua Ions*, John Willey & Sons, Toronto, p. 235 (1976).
42. N. Ingri, F. Brito, *Acta Chem. Scand*, 13, 197 (1959).
43. L.G. Sillén, O. Warquist, *Arkiv. Kemi*, 31, 315 (1962).
44. G. Bierderman, L. Sillén, *Arkiv Kemi*, 5, 425, (1952).
45. G. Gran, *Analyst*, 77, 661(1952).
46. C. Alfaro, *Estudio de formación de complejos de Cr(III) con los ácidos glutámico ya aspártico en solución acuosa (25 °C, KCl 1.5 M)*, Facultad de Ciencias, UCV (2008).

47 L.G. Sillén y O. Warquist. *Arkiv. Kemi*, 31, 315 (1962).

Datos de θ_c **Experimento 1**

$H_S = 0.01965$ M, $A = 0.09750$ M, $B_S = 0.00502$ M, $C_S = 0.00507$ M, $E_o = 524.73$ mV,
 $v = 41.50$ mL

v mL A	E mV	pH	□□□□□□□□□□ θ_c	□□□□□□□□□□ θ_c^*
0	416.8	1.972	1.8301	1.8557
0.5	413.3	2.025	1.8144	1.8402
1	409	2.089	1.8243	1.8192
1.5	404.4	2.161	1.8245	1.7938
2	399.9	2.231	1.7902	1.7661
2.5	395	2.308	1.7454	1.7327
3	388.1	2.419	1.7356	1.6803
3.5	381.8	2.522	1.6665	1.6271
4	373.9	2.651	1.5947	1.556
4.5	366	2.781	1.4841	1.4819
4.7	360.8	2.867	1.4553	1.4332
4.9	358.7	2.902	1.3845	1.4138
5.1	353.7	2.985	1.339	1.3686
5.3	348.1	3.079	1.2899	1.3205
5.5	341.8	3.184	1.2366	1.2704
5.8	333.2	3.328	1.1382	1.2101

Experimento 2

$H_S = 0.01965$ M, $A = 0.09750$ M, $B_S = 0.00502$ M, $C_S = 0.00507$ M, $E_o = 523.3$ mV,
 $v = 41.50$ mL

v mL A	E mV	pH	□□□□□□□□□□ θ_c	□□□□□□□□□□ θ_c^*
0	410.6	1.981	1.8129	1.8534
0.5	406.7	2.038	1.8167	1.836
1	401	2.126	1.9009	1.8065
1.5	398.8	2.16	1.7671	1.7939
2	394.4	2.229	1.7288	1.7668
2.5	386.7	2.351	1.7861	1.713
3	381.8	2.43	1.7001	1.6746
3.5	375.9	2.527	1.6176	1.6244
3.7	370.4	2.616	1.6414	1.5752
3.9	368.1	2.654	1.5898	1.5541
4.1	364.3	2.717	1.5594	1.5186
4.3	362.8	2.741	1.488	1.5044
4.5	358.3	2.816	1.4561	1.4621

4.7	355.5	2.862	1.396	1.4359
4.9	350.8	2.94	1.3519	1.3926
5.1	346	3.02	1.3008	1.3501
5.3	340.9	3.106	1.2451	1.3072
5.5	329.6	3.295	1.2135	1.2231
5.8	318.5	3.482	1.1136	1.1569

Experimento 3

$H_S = 0.02472$ M, $A = 0.09750$ M, $B_S = 0.00479$ M, $C_S = 0.00967$ M, $E_0 = 403.5$ mV,
 $v = 43.50$ mL

v mL A	E mV	pH	□□□□□□□□□□ θ_c	□□□□□□□□□□ θ_c^*
0	271	2.203	1.9692	1.9529
0.5	266.2	2.284	1.9575	1.9432
1	260.7	2.377	1.9413	1.9299
1.3	257.6	2.43	1.9195	1.9211
1.6	253.5	2.499	1.9061	1.9079
1.9	249	2.575	1.8893	1.8911
2.2	244.8	2.646	1.8614	1.8728
2.5	240.3	2.722	1.83	1.8502
2.8	234.5	2.82	1.8012	1.8159
3.1	230.3	2.891	1.7559	1.7869
3.4	224.4	2.991	1.7148	1.7401
3.7	218.8	3.086	1.667	1.6886
4	209.5	3.243	1.625	1.5889

Experimento 4

$H_S = 0.02472$ M, $A = 0.09750$ M, $B_S = 0.00479$ M, $C_S = 0.09750$ M, $E_0 = 412.8$ mV,
 $v = 43.50$ mL

v mL A	E mV	pH	□□□□□□□□□□ θ_c	□□□□□□□□□□ θ_c^*
0	278.5	2.252	1.9634	1.9474
0.5	273.5	2.337	1.9443	1.9362
1	268.5	2.421	1.9091	1.9228
1.5	261.8	2.535	1.8818	1.9006
1.7	258.8	2.585	1.8686	1.8889
1.9	254.4	2.66	1.8652	1.8695
2.2	250.3	2.729	1.8292	1.8485
2.5	246.5	2.793	1.7864	1.8264
2.9	239.8	2.906	1.7329	1.7807
3.3	227.1	3.121	1.6928	1.6688
4	216.4	3.302	1.5584	1.5478

4.2	208.8	3.43	1.5263	1.4529
-----	-------	------	--------	--------

Datos de θ_B

Experimento 1

$H_S = 0.01965$ M, $A = 0.09750$ M, $B_S = 0.00502$ M, $C_S = 0.00507$ M, $E_o = 524.73$ mV,
 $v = 41.50$ mL

v mL A	E mV	pH	□□□□□□□□□□ θ_B	□□□□□□□□□□□□ θ_B^*
0	416.8	1.972	1.8459	1.8719
0.5	413.3	2.025	1.8301	1.8563
1	409	2.089	1.84	1.8351
1.5	404.4	2.161	1.8402	1.8095
2	399.9	2.231	1.8056	1.7815
2.5	395	2.308	1.7604	1.7479
3	388.1	2.419	1.7505	1.695
3.5	381.8	2.522	1.6809	1.6414
4	373.9	2.651	1.6084	1.5697
4.5	366	2.781	1.4969	1.495
4.7	360.8	2.867	1.4679	1.4459
4.9	358.7	2.902	1.3964	1.4263
5.1	353.7	2.985	1.3505	1.3807
5.3	348.1	3.079	1.301	1.3322
5.5	341.8	3.184	1.2473	1.2816
5.8	333.2	3.328	1.148	1.2207

Experimento 2

$H_S = 0.01965$ M, $A = 0.09750$ M, $B_S = 0.00502$ M, $C_S = 0.00507$ M, $E_o = 523.3$ mV,
 $v = 41.50$ mL

v mL A	E mV	pH	□□□□□□□□□□ θ_B	□□□□□□□□□□□□ θ_B^*
0	410.6	1.981	1.8286	1.8695
0.5	406.7	2.038	1.8324	1.852
1	401	2.126	1.9173	1.8223
1.5	398.8	2.16	1.7823	1.8096
2	394.4	2.229	1.7437	1.7823
2.5	386.7	2.351	1.8015	1.728

3	381.8	2.43	1.7147	1.6894
3.5	375.9	2.527	1.6315	1.6388
3.7	370.4	2.616	1.6555	1.5891
3.9	368.1	2.654	1.6035	1.5678
4.1	364.3	2.717	1.5729	1.532
4.3	362.8	2.741	1.5009	1.5177
4.5	358.3	2.816	1.4686	1.475
4.7	355.5	2.862	1.408	1.4486
4.9	350.8	2.94	1.3635	1.405
5.1	346	3.02	1.3121	1.362
5.3	340.9	3.106	1.2558	1.3188
5.5	329.6	3.295	1.224	1.2339
5.8	318.5	3.482	1.1232	1.1671

Experimento 3

$H_S = 0.02472$ M, $A = 0.09750$ M, $B_S = 0.00479$ M, $C_S = 0.00967$ M, $E_0 = 403.5$ mV,
 $v = 43.50$ mL

v mL A	E mV	pH	□□□□□□□□□□ θ_B	□□□□□□□□□□ θ_B^*
0	271	2.203	3.9723	3.9394
0.5	266.2	2.284	3.9487	3.9199
1	260.7	2.377	3.9161	3.8929
1.3	257.6	2.43	3.8722	3.8751
1.6	253.5	2.499	3.8452	3.8485
1.9	249	2.575	3.8112	3.8145
2.2	244.8	2.646	3.755	3.7776
2.5	240.3	2.722	3.6915	3.732
2.8	234.5	2.82	3.6335	3.6628
3.1	230.3	2.891	3.5421	3.6043
3.4	224.4	2.991	3.4592	3.5098
3.7	218.8	3.086	3.3627	3.4058
4	209.5	3.243	3.278	3.2046

Experimento 4

$H_S = 0.02472$ M, $A = 0.09750$ M, $B_S = 0.00479$ M, $C_S = 0.09750$ M, $E_0 = 412.8$ mV,
 $v = 43.50$ mL

v mL A	E mV	pH	□□□□□□□□□□ θ_B	□□□□□□□□□□ θ_B^*
0	278.5	2.252	3.9606	3.9284
0.5	273.5	2.337	3.9221	3.9058
1	268.5	2.421	3.8511	3.8786
1.5	261.8	2.535	3.796	3.8338

1.7	258.8	2.585	3.7695	3.8101
1.9	254.4	2.66	3.7625	3.7709
2.2	250.3	2.729	3.6899	3.7286
2.5	246.5	2.793	3.6035	3.6839
2.9	239.8	2.906	3.4956	3.5918
3.3	227.1	3.121	3.4148	3.3659
4	216.4	3.302	3.1436	3.1216
4.2	208.8	3.43	3.0789	2.9302