

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



ESTUDIO DEL SISTEMA H^+ -VANADIO(IV)- α -ALANINA (KCl 3.0M, 25°C)

Trabajo Especial de Grado presentado ante la
Ilustre Universidad Central de Venezuela por la
Br.Yerallin Oropeza para optar al título de
Licenciada en Química

Caracas, mayo 2013

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

ESTUDIO DEL SISTEMA H^+ -V(IV)- α -ALANINA (KCl 3.0M a 25°C)

Presentado por la Br. Yerallin Oropeza, C.I. 19753812, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. José D. Martínez
(Tutor)

Dra. Marisol Ortega
(Jurado)

Dra. Soraya Taboada
(Jurado)

Dra. Mary Lorena Araujo, y Dr. José Daniel Martínez, profesores e Investigadores, Titular y Asistente del Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

ESTUDIO DEL SISTEMA H^+ -V(IV)- α -ALANINA (KCI 3.0M a 25°C)

que presenta la Br. Yerallin Oropeza, C.I. 19753812, ha sido revisado por nosotros y cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. José D. Martínez
(Tutor)

ÍNDICE

Símbolos	5
1. INTRODUCCIÓN	6
1.1. Generalidades del vanadio.....	6
1.2. Química del V (IV).....	12
1.3. Química de los aminoácidos	17
1.3.1. Sistema H ⁺ - α -alanina.....	24
1.4. Complejos V(IV)- α -alanina.....	26
2. Fundamento teórico	28
2.1. Ley de acción de masas.....	27
2.2. Medidas de fuerza electromotriz <i>emf</i> (H).....	29
3. Objetivos	31
4. Metodología experimental	32
4.1. Reactivos y disoluciones.....	32
4.2. Equipo de medida.....	33
4.3. Procedimiento de medida.....	34
4.4. Tratamiento de datos.....	35
5. Resultados y discusión	37
6. Conclusiones	53

7. Bibliografía.....	54
-----------------------------	-----------

SIMBOLOS

H, B, C	Concentraciones totales (analíticas) de H^+ , VO^{2+} , α -alanina (HC)
h, b, c	Concentraciones en equilibrio de protones, metal y ligando
β_{pqr}	Constante de equilibrio de un complejo $H_p(VO)_q(HC)_r^{p+2q-r}$, en breve (p,q,r)
c_{pqr}	Concentración en equilibrio de un complejo (p,q,r)
ala	Abreviación de la α -alanina
$emf(H)$	Fuerzas electromotrices (EV)
E	Potencial (mV) , pila REF/S//EV
E_o	Potencial <i>estándar</i> (mV)
EV	Electrodo de vidrio, pila REF/S//EV
{H}	Disolución de ácido fuerte (K, H)Cl 3.0 M
J	Parámetro relacionado con el potencial de difusión en la unión líquida //, pila REF/S//EV
{mi}	Medio iónico KCl 3.0 M
M	moles/L
mM	milimoles/L
ns	n° de experimentos
np	n° de puntos en un experimento
nk	n° de complejos
pH	$-\log h$
{OH}	Disolución de base fuerte K(Cl, OH) 3.0 M
Pila [9]	REF// S / EV
REF	Semipila de referencia
σ	Dispersión = $\sqrt{U/(ns.np - nk)}$
S	Disolución problema en el <i>reactor</i>
T	Disolución titulante
V(IV)	$VO_4 \cdot 5H_2O$
U	Suma de mínimos cuadrados
θ_B	N° medio de H^+ asociados por mol de V(IV)
θ_C	N° medio de H^+ asociados por mol de la α -alanina (HC)
θ_{CF}	N° medio de H^+ asociados por mol de la α -alanina (HC), descontando las reacciones ácidas del ligando y la hidrólisis del metal.
θ_{BF}	N° medio de H^+ asociados por mol de V(IV), descontando las reacciones ácidas del ligando y la hidrólisis del metal.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades del vanadio

El vanadio es un elemento químico de símbolo V, número atómico 23 y peso atómico 50.942 g/mol, está ubicado en la primera serie de transición, perteneciente al grupo 5 de la tabla periódica. Posee la configuración electrónica [Ar] 3d³4s² con sus capas internas completas.²

El vanadio fue descubierto en 1802-1803 por Andrés M. del Río en México a partir del mineral de plomo pardo (vanadinita) llamado *pancromio*, un nombre referido a la variedad de colores que el vanadio despliega cuando pasa por sus diversos estados de oxidación. Del Río lo rebautizó *eritronio* porque “*las sales del nuevo elemento se tornan rojas cuando se tratan con fuego y ácidos*”. Poco después de su descubrimiento, Del Río quedó aparentemente convencido de que tan sólo había hallado una nueva forma de cromo, y se desdijo de su descubrimiento. El elemento fue redescubierto por el químico sueco N.G. Sefström en 1831, en minerales de hierro del sur de Suecia y lo llamó *vanadin* (vanadio) en honor de Vanadis, la diosa de la belleza de los antiguos arios (la mitología escandinava).¹

El vanadio es un elemento que despliega una rica variedad de colores a través de sus diferentes estados de oxidación. El nombre de *eritronio*, con el cual lo bautizó su descubridor inicial, Andrés Manuel del Río, se refiere a esta propiedad. Sin embargo, sólo los tres estados más altos, +3, +4, y +5 tienen importancia biológica, y el estado +3 es demasiado reductor como para existir a *pH* neutro. Las especies de vanadio que predominan en condiciones fisiológicas son los iones vanadato (VO₄³⁻) y vanadilo (VO²⁺). Desde luego, también se encuentran presentes otras especies, debido a la aparición de equilibrios de protonación y de oligomerización que ocurren

simultáneamente en disolución acuosa, en proporción que depende del pH y de la concentración total de vanadio.

Los compuestos de coordinación de vanadio presentan comúnmente geometría octaédrica, de pirámide cuadrada o de bipirámide, con un átomo de oxígeno forma dobles enlaces con el V^{4+} y V^{5+} .

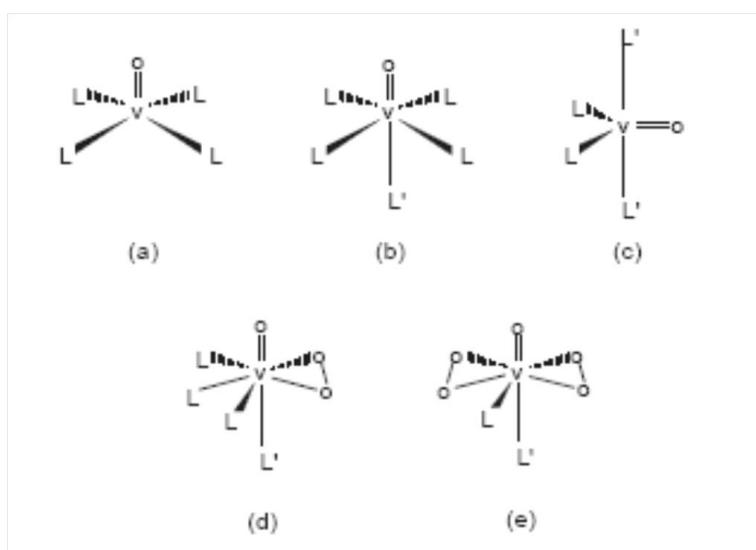


Figura 1. Geometrías de coordinación más comunes en los compuestos de vanadio (IV) y (V). (a) pirámide de base cuadrada; (b) bipirámide cuadrada; (c) bipirámide trigonal; (d) bipirámide pentagonal, en un compuesto monoperoxovanadato, y (e) bipirámide pentagonal, en un compuesto diperoxovanadato. L y L' son ligantes diferentes.¹

Este oxígeno se conoce como oxo y a los compuestos se les denomina oxovanadilos u oxovanadatos, según sea su estado de oxidación. Otra estructura posible es la de bipirámide trigonal, que es un análogo estructural y electrónico (cuando el vanadio es V^{5+} y los sustituyentes son oxígenos). Existen algunas geometrías adicionales en los casos en que el vanadio no tiene ligado el grupo oxo, como la trigonal prismática y la estructura octacoordinada. Adicionalmente, los peroxovanadatos, que incluyen al mono-

y di-peroxovanadato, tienen estructuras en las que los grupos peroxo se coordinan en el plano ecuatorial, en geometría de bipirámide pentagonal. Desde el punto de vista de sus potenciales estándar, los estados de oxidación del vanadio se encuentran relativamente cercanos. En particular, la reacción $\text{H}_2\text{VO}_4^- + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{VO}^{2+}$, como se indica en la tabla 3, procede al aplicarse un potencial de alrededor de 1.00 V, en condiciones fisiológicas. El vanadato, por lo tanto, puede ser reducido por reductores biológicos que proporcionen el potencial requerido, como el ascorbato, y el ácido nicotinamida-adenín-dinucleótido (NADH), que son moléculas que participan en el ciclo respiratorio de la célula. El vanadilo, en cambio, puede autooxidarse a vanadato en presencia de oxígeno.¹

Después del molibdeno, el vanadio es el segundo metal de transición más abundante en disolución en el océano (Mo, 100 nM; contra V, 35 nM), incluso más que el hierro, que tiene una concentración mucho menor (2.5 nM). En la corteza terrestre es más abundante que flúor, cloro, cobre, zinc y molibdeno. Forma parte de ciertos minerales de hierro y en depósitos de petróleo pesado, especialmente en los de nuestro país, de los cuales se puede separar como metaloporfirinas de V(IV) o bien, al quemarlos, como V_2O_5 . Sus minerales más importantes son la *patronita* (VS_4), la *vanadinita* ($\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$) y la *carnotita* ($\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).²

Debido a su amplio uso como catalizador en procesos industriales, la concentración de vanadio se incrementa cada día en la atmósfera. En la biosfera, el vanadio se encuentra en mayor proporción en la flora y fauna marina, aunque alcanza una importante concentración en hongos y otras especies terrestres menores.

El vanadio tiene una posición excepcional entre los biometales, debido a que sus formas catiónicas y aniónicas pueden participar en procesos biológicos. Respecto a sus formas aniónicas como vanadatos (V) y en sus formas catiónicas, principalmente como VO^{2+} , VO_2^+ y algunas veces como V^{3+} , el vanadio se comporta como un típico metal de

transición, al competir con otros cationes metálicos, cuando se trata de coordinarse con los ligandos presentes en el medio en el que se encuentre. Este hecho en conjunto con la facilidad que posee el vanadio de cambiar sus ambientes de coordinación así como sus estados de oxidación, pudieran ser los responsables de su comportamiento como biometal, características sumamente importantes que sugieren el estudio del comportamiento de los complejos de vanadio con los diferentes ligandos que forman parte de los sistemas biológicos.¹

El hombre obtiene este elemento en alimentos como (en orden de concentración creciente) carnes, leguminosas, cereales, hígado, pescado, espinacas, hongos, ostras y calamares.¹

La química de coordinación del vanadio juega un papel muy importante en las interacciones de este elemento con biomoléculas. De algunas de las funciones biológicas atribuidas a este elemento, se destacan las siguientes: importantes efectos terapéuticos, hormonal, cardiovascular y actividad anticancerígena.^{3,4}

La exposición a altos niveles de vanadio puede causar efectos perjudiciales para la salud, como afección en los pulmones, la garganta y los ojos. Algunos trabajadores que respiraron vanadio un largo tiempo sufrieron irritación de los pulmones, tos, respiración con resuello, dolor del pecho, secreción nasal y dolor de garganta. Estos efectos cesaron poco tiempo después de terminar la exposición al aire contaminado. Efectos similares se han observado en animales.⁵

Los estados de oxidación y estereoquímica de este elemento químico se resumen en la **tabla 1**.

Tabla 1. Características químicas generales del vanadio.²

Estado de oxidación	Número de coordinación	Geometría
V(II) , [Ar] 3d ³	6	Octaédrica
V(III) , [Ar] 3d ²	3	Plana
	4	Tetraédrica
	5	Bipiramide trigonal
	6 ^b	Octaédrica
	7	Bipiramidal pentagonal
V(IV) , [Ar] 3d ¹	4	Tetraédrica
	5	Piramidal tetragonal
V(V) , [Ar] 3d ⁰	6 ^b	Octaédrica
	8	Dodecaédrica
	4	Tetraédrica (C _{3v})
	5	Bipiramide trigonal
	6 ^b	Octaédrica
	7	Bipiramidal pentagonal

El vanadio en medio acuoso presenta una química muy variada en todos sus estados de oxidación, **tabla 2**, cada uno de los cuales exhiben características y propiedades diferentes.

Tabla 2. Características generales del vanadio en disolución acuosa. ⁶

Estado de oxidación	Coloración	Condiciones	Especies
V(II)	Violeta		V^{2+} , VOH^+
V(III)	Azul-verdoso Marrón	$pH < 2.5$	V^{3+} , VOH^{2+} , $V_2(OH)_2^{4+}$, $V_2(OH)_3^{3+}$
V(IV)	Azul marino	$pH < 3$	VO^{2+} , $VOOH^+$, $VO_2(OH)_2^{2+}$, $VO(OH)_2$
		$4 < pH < 10$	$VO(OH)_2(s)$, $V_8O_{42}^{12-}$
V(V)	Amarillo claro	$1 < pH < 4$	VO_2^+ , VO_2OH
	Anaranjada	$5 < pH < 7$	$H_nV_{10}O_{28}^{n-6}$; (n=3-0)
	Incolora	$8 < pH < 10$	VO_3^- , $V_2O_6^{2-}$, $HV_4O_{13}^{5-}$, $HV_2O_7^{3-}$, $V_4O_{13}^{6-}$, HVO_4^{2-} , $V_2O_7^{2-}$
		$10 < pH < 14$	HVO_4^{2-} , $V_2O_7^{4-}$, VO_4^{3-}

La mayor parte de los compuestos del vanadio en su estado de oxidación más alto (+5) son buenos agentes oxidantes. En el estado de oxidación +2, es un buen agente reductor. Las relaciones de oxidación-reducción del vanadio se muestran en la **tabla 3.**⁷

Tabla 3. Estados de oxidación del vanadio en medio ácido.⁷

Cambio del estado oxidación	Semirreacción de reducción	E° Voltios
+5/+4	$\text{VO}_2^+ (\text{q}) + 2\text{H}^+(\text{q}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	1,000
+4/+3	$\text{VO}^{2+}(\text{q}) + 2\text{H}^+(\text{q}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{3+}(\text{q}) + \text{H}_2\text{O}$	0,337
+3/+2	$\text{V}^{3+}(\text{q}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+} (\text{q})$	-0,255
+2/0	$\text{V}^{2+}(\text{q}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}(\text{s})$	-1,13

1.2. Química del Vanadio(IV)

El vanadio (IV) sólo es estable en diluciones ácidas y se oxida rápidamente por el oxígeno a $\text{pH} > 6$. A $\text{pH} < 3$, existe como el ion vanadilo(IV), $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, brevemente VO^{2+} **figura 2**, que es capaz de hidrolizarse en el intervalo $2 \leq \text{pH} \leq 3$ formando las especies VOOH^+ , $\text{VO}_2(\text{OH})_2^{2+}$ y $\text{VO}(\text{OH})_2$, **figura 3**.^{9,10}

A $\text{pH} 4$ precipita el hidróxido gris pardo $\text{VO}(\text{OH})_2$, el cual se disuelve en medio bastante alcalino formando vanadatos (IV) de fórmula no bien establecida, aunque sí se han aislado a partir de disoluciones alcalinas, cristales que corresponden a fórmulas como $(\text{HV}_8\text{O}_{19})_n^{5n-32}$ ¹¹ y $\text{V}_{18}\text{O}_{42}^{12-}$.⁸

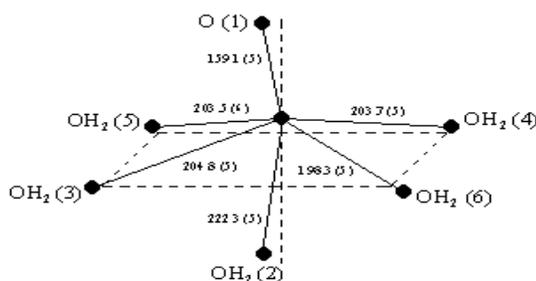


Figura 2. Estructura del ion $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ en la sal $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.¹²

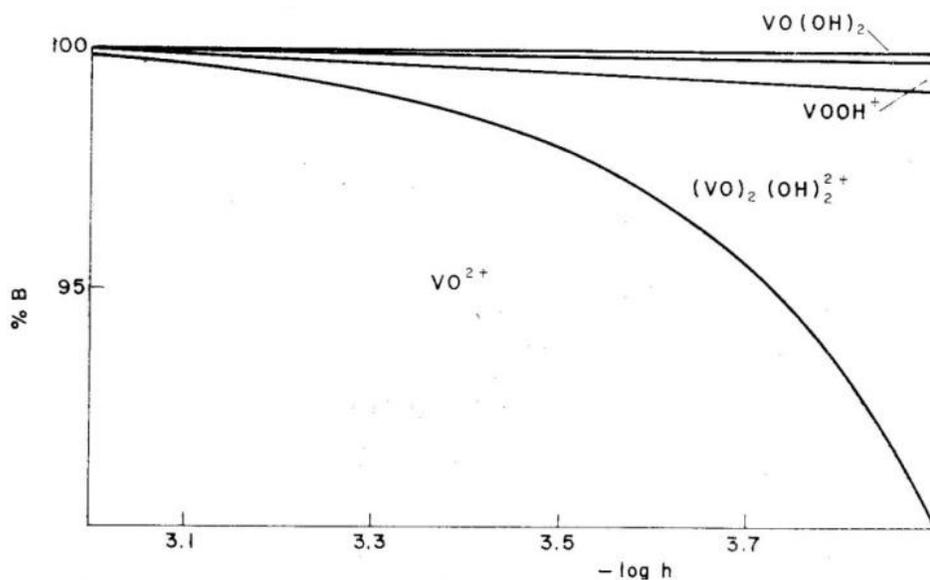


Figura 3. Diagrama de distribución de especies del Vanadio(IV) (KCl 3.0 M, 25 °C).⁽¹³⁾

La química del vanadio (IV) está dominada por la formación de oxo-especies. Existe una variedad extremadamente amplia de complejos que, dependiendo de la naturaleza de los ligantes, son catiónicos, neutros o aniónicos, y pentacoordinados, donde la esteoquímica es la de la pirámide cuadrada, o si no hexacoordinados, que contienen un octaedro distorsionado, **figura 2**.

Se conoce un gran número de compuestos del ion vanadilo VO^{2+} . El ion VO^{2+} es uno de los iones biatómicos y el sistema d^1 más estable conocido particularmente con ligandos que poseen átomos donadores electronegativos, como F, O y N. Estas especies presentan geometría piramidal cuadrada o bipiramidal, donde el oxígeno apical y el átomo de vanadio se encuentran en un eje perpendicular al plano formado por los átomos donantes del ligando, y estas pertenecen al grupo puntual C_{4v} , tal como lo muestra la **figura 2**, el hidrato $VOSO_4 \cdot 5H_2O$, donde el oxígeno del vanadio se encuentra

a una menor distancia que las moléculas de agua que se le coordinan,¹⁴⁻¹⁶ tiene una molécula de H₂O en posición *trans* con él O a 2.22 Å, otras tres moléculas de H₂O *cis* a 2.04 Å, y el oxígeno del OSO₃²⁻ monodentado a 1.98 Å en la cuarta posición *cis*.¹²

En efecto, se ha demostrado que el ion VO²⁺ forma complejos, cuya estabilidad es superior a la de los formados por otros iones de tamaño y simetría esférica similar, lo cual corresponde a su carga efectiva > 2 proveniente de la alta electronegatividad del oxígeno apical ligado al vanadio V=O.⁽¹²⁾ El enlace V=O pueden considerarse como un enlace múltiple, cuyo componente π proviene del flujo de densidad electrónica del O ($p\pi$) - V ($d\pi$). La frecuencia de estiramiento V=O es muy sensible a la naturaleza del ligante *trans*, los dadores que aumentan la densidad electrónica sobre el metal reducen al mismo tiempo sus propiedades aceptoras frente al oxígeno y causan, en consecuencia, una disminución en el carácter de doble ligadura del enlace V=O y en la frecuencia de estiramiento. Por la misma razón, los espectros EPR y electrónicos del ion VO²⁺ son sensibles a la naturaleza del disolvente. Debido a la intensidad de los enlaces π del VO en los compuestos de vanadio (IV), la interpretación de los espectros electrónicos no es tan simple como lo sería en un complejo octaédrico corriente. Otro resultado de este enlace π es el fuerte efecto *trans* que labiliza los grupos *trans* con el oxígeno, por ejemplo, en el [VO(H₂O)₅]²⁺. Todos estos complejos se hidrolizan fácilmente y son oxidados por el aire. La **figura 4** muestra el diagrama de niveles de energía de campo cristalino del ion [VO(H₂O)₅]²⁺.¹⁶

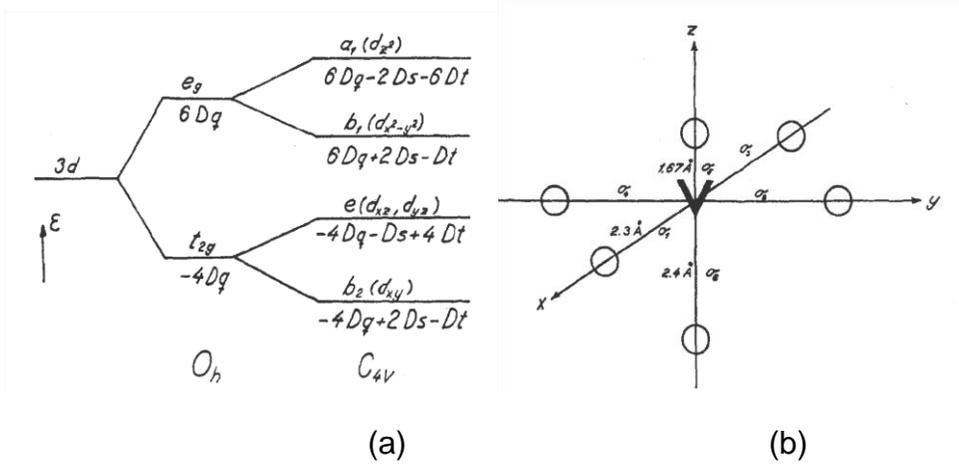


Figura 4. (a) Niveles de energía de campo cristalino octaédrico y simetría comprimida C_{4v} con $(3D_s - 5D_t) > 0$; (b) estructura del ión complejo $[VO(H_2O)_5]^{2+}$.¹⁶

En la **figura 5** se muestra el diagrama de orbital molecular del $VOSO_4 \cdot 5H_2O$.¹⁷

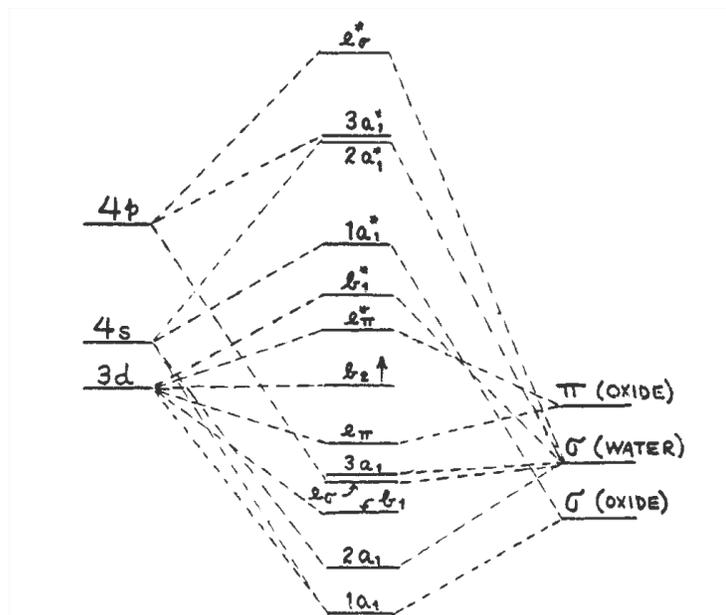


Figura 5. Orbital molecular para el ión complejo $[VO(H_2O)_5]^{2+}$.¹⁷

En este modelo, el oxígeno axial al sulfato, presente en el cristal, es sustituido con un oxígeno del agua. Esta sustitución no afecta a ninguno de los estados de energía de interés, y tiene una ventaja conceptual para un análisis de la VO^{2+} de iones en disolución acuosa. Los orbitales de metal 3d, 4s, 4p y se utilizará para unión, junto con los 2s, $2p_{\sigma}(2p_z)$, y $2p_{\pi}-(2p_x, 2p_y)$ orbitales de oxígeno de óxido, y los orbitales sp_{σ} híbridos de los átomos de oxígeno del agua. Al especificar la forma de los orbitales moleculares, se ha hecho uso del hecho de que el enlace V=O del vanadilo es sin duda el eslabón más fuerte, los cuatro H_2O en el plano cuadrado son equivalentes y se adjuntan más fuertemente que la molécula de H_2O axial, que es el enlace más débil de todos.¹⁶

Casi todos estos complejos tienen el color azul marino peculiar del ión VO^{2+} y presentan otras propiedades físicas características, como bandas de IR en el intervalo 950 a 100 cm^{-1} , características del enlace V=O.^{18,19}

El ión VO^{2+} forma complejos con muchos ligandos que han sido estudiados por medio de medidas de fuerzas electromotrices, *emf(H)*; espectrofotometría *UV-Vis*; calorimetría, cal; *resonancia paramagnética, EPR*; dicroísmo circular, *CD*; espectrometría infrarroja, *IR*; amperometría, etc.

Las disoluciones de VO^{2+} ($pH < 2$) se preparan fácilmente por reducción de disoluciones ácidas de vanadio(V), VO_2^+ con SO_2 , SH_2 y HCl concentrado. El ion VO^{2+} también se obtiene por oxidación por aire de V^{3+} .

En la **tabla 4** se reúnen los valores de las constantes de hidrólisis de las hidroxoespecies de V(IV), determinadas en KCl 3.0 M y a 25 °C, según la reacción general [1].

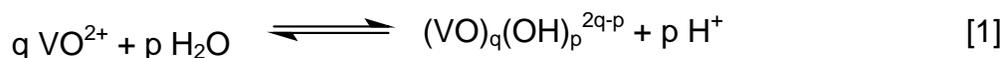


Tabla 4. Especies y constantes reportadas para la hidrólisis del ion VO^{2+} en KCl 3.0 M y a 25 °C por medio de medidas de fuerza electromotriz, $emf(\text{H})$.¹³

Especie	$-\log \beta_{pq}(3\sigma)$
$[\text{VO}(\text{OH})]^+$	6.4 (> 5.6)
$[(\text{VO})_2(\text{OH})_2]^{2+}$	7.45 (4)
$\text{VO}(\text{OH})_2$	10.0 (>9.7)
$\sigma(\theta_B)$	0.002

1.3. Química de los aminoácidos

Los aminoácidos son ácidos carboxílicos que poseen un grupo amino. Bajo ciertas condiciones, el grupo amino de una molécula y el grupo carboxilo de una segunda pueden reaccionar (una reacción de condensación que libera agua), uniendo los dos aminoácidos por un enlace amida; estos enlaces se conocen como *peptídicos* y el producto de la formación de un enlace *peptídico* entre dos aminoácidos se llama enlace *dipéptido*. La formación de más de 50 unidades de aminoácidos forma una proteína.²⁰

El esqueleto carbonado R es característico del aminoácido en cuestión y es el que lo distingue del resto de los aminoácidos. Se le llama α al carbono que posee los grupos

amino y grupo carboxílico. Dentro del grupo de los aminoácidos naturales, se hallan aquéllos que son sintetizados por el organismo humano, los cuales son llamados *no esenciales*, mientras que los que no son sintetizados se denominan *esenciales* y son suministrados en la dieta diaria.²¹

Los aminoácidos se clasifican en α y β , según la posición del grupo amino en la cadena de carbonos que contiene la función ácido carboxílico, como lo muestra la **figura 6.**²¹

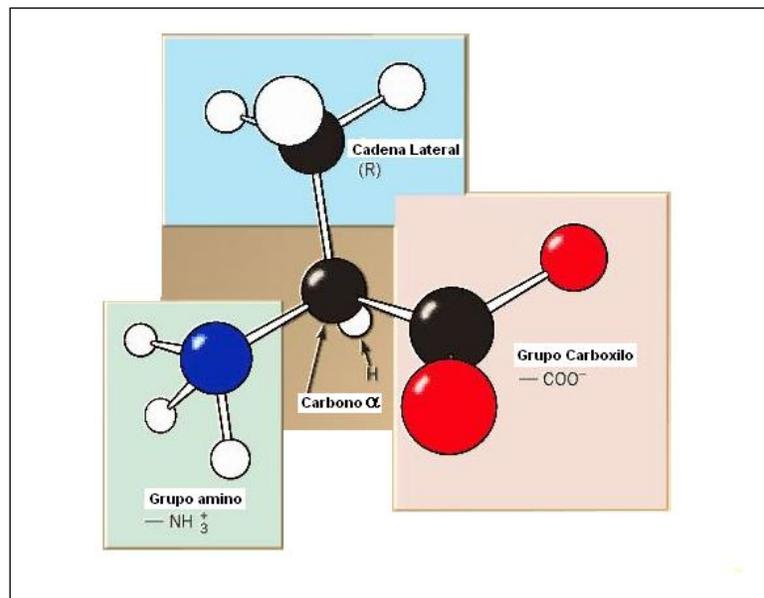


Figura 6. Estructura general de un aminoácido. Carbonos α - y β de un aminoácido.²¹

Los aminoácidos constituyen el alfabeto de la estructura proteica, y determinan muchas de las propiedades importantes de las proteínas. Además de los 20 aminoácidos hallados como sillares de las proteínas, otros muchos aminoácidos presentes biológicamente desempeñan otras funciones en las células.²¹

A pesar de que se conocen más de 700 aminoácidos naturales, un grupo de 20 de ellos son los más estudiados, ya que normalmente están presentes en las proteínas y se mencionan en la **tabla 5**.²⁰

Tabla 5. Aminoácidos encontrados en las proteínas.

No.	Aminoácidos	Abreviatura
1	Glicina	Gly (G)
2	Alanina	Ala (A)
3	Valina	Val (V)
4	Leucina	Leu (L)
5	Isoleucina	Ile (I)
6	Metionina	Met (M)
7	Prolina	Pro (P)
8	Fenilalanina	Phe (F)
9	Triptofano	Trp (W)
10	Asparragina	Asn (N)
11	Glutamina	Gln (Q)
12	Serina	Ser (S)
13	Treonina	Thr (T)
14	Acido Aspártico	Asp (D)
15	Acido Glutámico	Glu (E)
16	Tirosina	Tyr (Y)
17	Cisteína	Cys (C)
18	Lisina	Lys (K)
19	Arginina	Arg (R)
20	Histidina	His (H)

La forma predominante de los aminoácidos depende del *pH* de la disolución. Los aminoácidos se clasifican según sea su carácter: neutros (alifáticos, aromáticos, azufrados y secundarios), ácidos y básicos. Sin embargo, la clasificación más significativa se funda en la polaridad de los grupos R. Existen cuatro clases principales:

- Grupos **R** no polares o hidrófobos
- Polares, pero sin carga
- Grupos **R** con carga positiva
- Grupos **R** cargados negativamente (a *pH* 6,0-7,0, que es la zona del *pH* intracelular)

Aminoácidos con grupos R no polares o hidrofóbicos

Esta familia contiene cinco aminoácidos con grupos R que son hidrocarburos alifáticos (alanina, leucina, isoleucina, valina y prolina), dos con anillos aromáticos (fenilalanina y triptofano) y uno que contiene azufre (metionina). Como grupo, estos aminoácidos son menos solubles en el agua que los aminoácidos con grupos R polares. El miembro menos hidrófobo de esta clase es la alanina, la cual se halla casi en la línea fronteriza entre los aminoácidos no polares y los que poseen grupos R polares. La prolina se diferencia de todos los demás aminoácidos corrientes en que es en realidad un α -aminoácido.²⁰

Aminoácidos con grupos R polares sin carga

Estos aminoácidos son relativamente más solubles en el agua que los aminoácidos con grupos R no polares. Sus grupos R contienen grupos funcionales polares neutros, que pueden establecer enlaces de hidrogeno con el agua. La polaridad de la serina, la treonina y la tirosina se debe a sus grupo hidroxilo; la de la asparagina y la glutamina a sus grupos amidicos y la de la cisteína a la presencia del grupo sulhidrilo (-SH). La

cisteína y la tirosina poseen las funciones más polares de esta clase de aminoácidos; a saber, los grupos tiol e hidroxilo fenólico, respectivamente.²⁰

Aminoácidos con grupos R cargados positivamente

Los aminoácidos básicos, en los que los grupos R poseen carga positiva neta a *pH* 7, poseen todos seis átomos de carbono. Estos son la lisina, que contiene un segundo grupo amino en la posición 3 de la cadena alifática; la *arginina* que tiene un grupo *guanidino* cargado positivamente y la *histidina*, que contiene la función *imidazolio*, débilmente básica.²¹

Aminoácidos con grupos R cargados negativamente

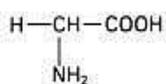
Los dos miembros de esta clase son los ácidos *aspártico* y *glutámico*, cada uno de los cuales posee un segundo grupo carboxílico que se halla completamente ionizado y por tanto, cargado negativamente a *pH* 6 - 7.

En la siguiente tabla se muestra un resumen de los α -aminoácidos clasificados según su polaridad.²¹

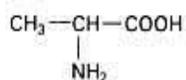
Tabla 6. Estructura de los α -aminoácidos

NO POLARES

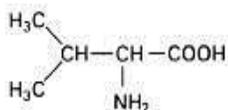
Glicina (Gly)



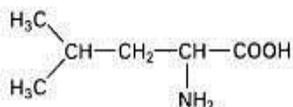
Alanina (Ala)



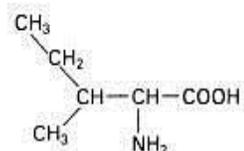
Valina (Val)



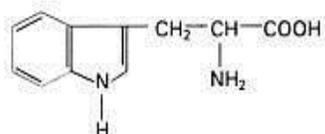
Leucina (Leu)



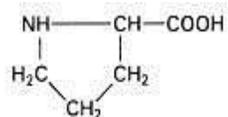
Isoleucina (Ile)



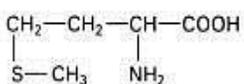
Triptófano (Trp)



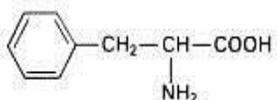
Prolina (Pro)



Metionina (Met)

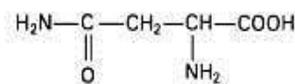


Fenilalanina (Fen)

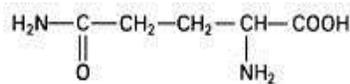


POLARES

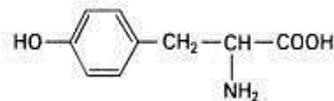
Asparagina (Asn)



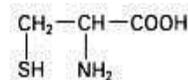
Glutamina (Gln)



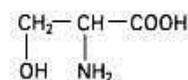
Tirosina (Tyr)



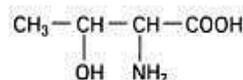
Cisteina (Cys)



Serina (Ser)



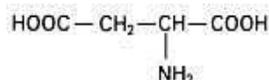
Treonina (Thr)



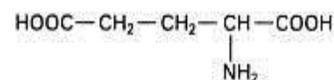
CON CARGA ELECTRICA

Acidos

Acido aspártico (Asp)

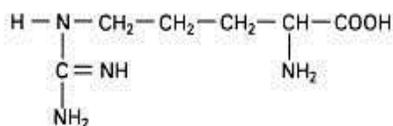


Acido glutámico (Glu)

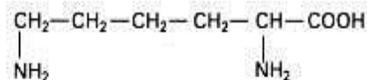


Básicos

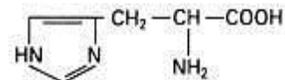
Arginina (Arg)



Lisina (Lys)



Histidina (His)



Los aminoácidos poseen puntos de fusión o de descomposición relativamente elevados, generalmente por encima de 200 °C. Son mucho más solubles en el agua que en los disolventes no polares. Tales propiedades son, precisamente, las que deben esperarse si el retículo de las moléculas de los aminoácidos en estado cristalino está estabilizado por fuerzas electrostáticas de atracción entre grupos con cargas opuestas. Si los aminoácidos cristalizaran en una forma no iónica, quedarían estabilizados por las fuerzas de van der Waals, mucho más débiles y tendrían puntos de fusión bajos. Éste y otros muchos más datos han conducido a la conclusión de que los aminoácidos se encuentran y cristalizan a partir de disoluciones acuosas neutras en forma de iones bipolares, llamados también iones híbridos, en lugar de hacerlo en forma de moléculas disociadas. Que los aminoácidos existen como iones dipolares en las disoluciones acuosas neutras lo indican también sus elevadas constantes dieléctricas, así como sus grandes momentos bipolares, que reflejan la aparición de cargas positivas y negativas en la misma molécula.²⁰

Los aminoácidos presentan una carga positiva en soluciones ácidas (*pH* bajo) y carga negativa en soluciones básicas (*pH* alto). Hay un *pH* intermedio donde las dos formas del aminoácido se encuentran en la misma proporción, como un zwitterión (ión dipolar) con una carga neta de cero. A este *pH* se le denomina punto isoeléctrico, **figura 7**.²¹

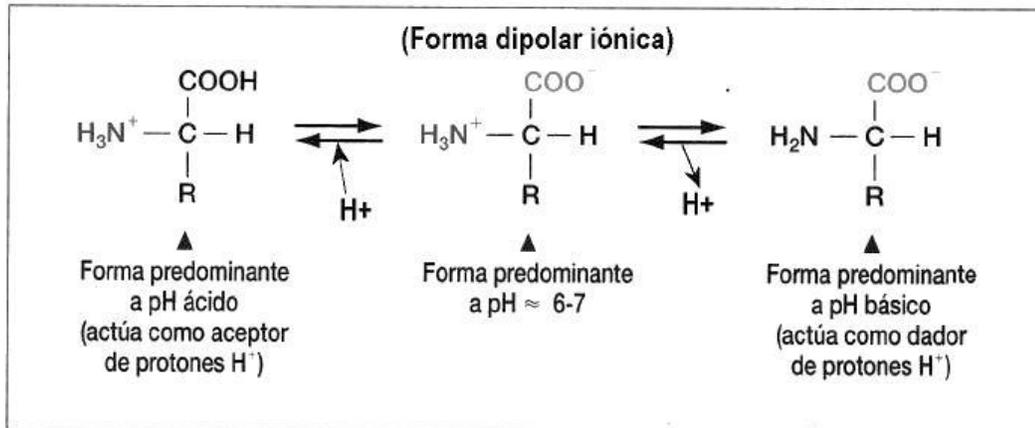


Figura 7. Equilibrio ácido-base de un aminoácido HC.

1.3.1. Sistema H^+ - α -alanina

La alanina (ala o a) es uno de los aminoácidos que forman las proteínas de los seres vivos. Es el aminoácido más pequeño después de la glicina y se clasifica como hidrófobo.

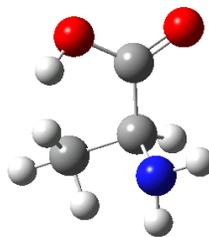


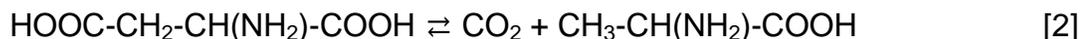
Figura 8. Estructura de la α -alanina.

El α -alanina es un sólido blanco de olor débil, su pH en H_2O a 20°C es de 5.5-6.5, y la solubilidad en esta es de 167 g/L. Es un aminoácido no esencial para el ser humano pero es de gran importancia. Existe en dos distintos enantiómeros - L-alanina y D-alanina. La L-alanina es uno de los 20 aminoácidos más ampliamente usados en

biosíntesis de proteína, detrás de la leucina, encontrándose en un 7.8 % de las estructuras primarias, en una muestra de 1.150 proteínas. La D-alanina está en las paredes celulares bacteriales y en algunos péptidos antibióticos. Se encuentra tanto en el interior como en el exterior de las proteínas globulares.

El átomo de carbono α de la alanina está enlazado con un grupo metil ($-\text{CH}_3$), siendo por tanto clasificada como un aminoácido alifático.

La alanina es muy común por transferir su grupo amino al piruvato. Debido a las reacciones de transaminación a través de la enzima alanina transaminasa, la cual es rápidamente reversible, la alanina puede fácilmente biosintetizarse del piruvato, por lo que está presente en los ciclos metabólicos de la glicólisis, gluconeogénesis, y en el ciclo del ácido cítrico. Alternativamente, las bacterias obtienen alanina por descarboxilación del carbono 4 del aspartato, por acción de la enzima aspartato 4-d Descarboxilasa, llevándose a cabo la siguiente reacción [2].



El grupo metil de la alanina es muy poco reactivo, por lo que no es común verlo en la función proteica. Sin embargo, puede desempeñar un papel en el reconocimiento del sustrato o especificidad, particularmente en interacciones con otros átomos no reactivos como el carbono. Interviene en el metabolismo de la glucosa. En general las fuentes de alanina se encuentran en las proteínas de la carne de vacuno, cerdo, pescado, huevos y productos lácteos son ricos en alanina.²²

La **tabla 7**, reúne las constantes de acidez en términos de pK_a reportados en la bibliografía del sistema $\text{H}^+\text{-}\alpha\text{-alanina}$ en $\text{KCl } 3.0 \text{ M}$ a 25°C .

Tabla 7. Constantes de acidez en términos de pK_a reportados en la bibliografía del sistema H^+ - α -alanina en diferentes concentraciones de KCl, 25°C.

medio iónico / °C	pK_{a1} $H_2C^+ \rightleftharpoons HC + H^+$	pK_{a2} $HC \rightleftharpoons C^- + H^+$	ref
KCl 0.5 M / 25	-	9.82	23
KCl 3.0 M / 25	2.62	10.11	24
KCl 3.0 M / 25	2.79	9.87	25

Se observan pequeñas diferencias, atribuidas probablemente a las escalas de actividades empleadas o errores sistemáticos en cada trabajo reportado.

1.4. Complejos V(IV)- α -alanina

Algunos de los primeros estudios de la α -alanina como ligando para complejos comenzaron en los años 50, Perkins en 1952, ⁽²⁶⁾ estudió los complejos formados entre aminoácidos y algunos metales, empleando medidas de $emf(H)$ a 21°C; entre los aminoácidos se encontraba la α -alanina. La **tabla 8** resume las constantes de estabilidad del complejo VOC obtenido con los diferentes metales y este ligando.²⁶

Tabla 8: Constantes de estabilidad para los sistemas, H^+ -B- α -alanina²⁶ (B = Be, Zn, Cd, Hg)

Complejo	$\log \beta_{011}$			
	Be	Zn	Cd	Hg
BC	13.1	9.1	7.6	18.4

*Los errores no fueron reportados

En 1970 Farooq y col.,²⁷ empleando medidas potenciométricas reportaron la constante de estabilidad del complejo VOC ($\log \beta_{011} = 8.70$).

Pesoa y col.,²⁸ determinaron las constantes de estabilidad de los complejos formados entre V(IV) y α -alanina, empleando medidas potenciométricas y espectroscópicas UV-Vis, en NaNO_3 2.25 M a 25°C, en el rango $2 \leq \text{pH} \leq 8$.²⁸ La tabla 9 resume los resultados obtenidos.

Tabla 9. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{\text{pqr}}$ para el sistema H^+ -V(IV)- α -alanina en NaNO_3 2.25 M, 25°C.²⁸

Especies	$\log \beta_{\text{pqr}}$
$[\text{HVOC}]^{2+}$	11.16(1)
$[\text{VOC}]^+$	6.87(2)
$[\text{H}_2\text{VOC}_2]^{2+}$	21.4(2)
VOC_2H	17.6(1)
VOC_2	12.4(1)
$(\text{OH})_2(\text{VO})_2\text{C}_2$	5.8(2)
$[\text{OHVOC}_2]^-$	4.4(2)
$[(\text{OH})_3(\text{VO})_2\text{C}_2]^-$	-0.8(>)
$[(\text{OH})_2\text{VOC}]^-$	-6.7(2)

En 1994 Nizamutdinov y col.,²⁹ empleando medidas de RMN de ^{51}V y UV-Vis, en KCl 1.0 M a 25 °C en el intervalo de $1 \leq \text{pH} \leq 10$, estudiaron la formación de los complejos entre V(IV) y la α -alanina entre otros aminoácidos, reportando la formación de los complejos $[\text{VOC}]^{2+}$ ($\log \beta_{\text{pqr}} = 6.64(1)$) y la hidroxoespecie $(\text{OH})_2(\text{VO})_2\text{C}_2$ ($\log \beta_{\text{pqr}} = 5.42(3)$).

Garib y col.,³⁰ empleando medidas de $\text{emf}(\text{H})$ en NaClO_4 1.0 M a 25 °C, reportaron la formación del complejo $[\text{HVOC}]^{2+}$ ($\log \beta_{\text{pqr}} = 11.46$).

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Ley de acción de masas y escala de actividades

En general en disolución acuosa la interacción de varios reactivos A, B y C para formar uno o varios complejos $A_pB_qC_r$, brevemente (p,q,r), según el esquema general de reacciones [3], se cuantifica en el equilibrio por la ley de acción de masas [4],



$$c_{pqr} = \Phi_{pqr} \beta_{pqr} a^p b^q c^r \quad [4]$$

donde a , b y c son las concentraciones en equilibrio de los reactivos A, B y C y c_{pqr} , β_{pqr} y ϕ_{pqr} representan la concentración, la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p,q,r), respectivamente y Φ_{pqr} , el producto de los coeficientes de actividad.²⁵

El balance de masas correspondiente para la reacción [3], establece que el número de átomos de un reactivo dado (bien sea A, B, C) debe permanecer constante a través de reacciones químicas ordinarias.

Para este caso se tienen los balances de masas [5], [6] y [7]

$$A = a + \sum \sum \sum p \Phi_{pqr} \beta_{pqr} a^p b^q c^r \quad [5]$$

$$B = b + \sum \sum \sum q \Phi_{pqr} \beta_{pqr} a^p b^q c^r \quad [6]$$

$$C = c + \sum \sum \sum r \Phi_{pqr} \beta_{pqr} a^p b^q c^r \quad [7]$$

Biederman y Sillén³¹ demostraron que en disoluciones de un electrolito inerte y con altas concentraciones del mismo, tanto los coeficientes de actividad de los reactivos y complejos permanecen constantes e iguales a uno ($\Phi_{pqr} = 1$), siempre que la concentración de las especies reaccionantes y los productos mantengan un nivel por debajo del 20 % de la concentración de los iones del medio iónico. Debido a esto es posible trabajar con concentraciones en lugar de actividades en las expresiones termodinámicas como la Ley de acción de Masas, la Ecuación de Nernst, etc., lo cual ha permitido en los últimos años que en el estudio de equilibrios complicados sea empleado el método del medio iónico inerte.

En otras palabras, en soluciones acuosas la escala de actividades se considera el coeficiente de actividad por definición como $\Phi_{pqr} = 1$ en la ecuación [8] conforme se disminuye notablemente la concentración (dilución infinita) y, análogamente, en la escala de medio iónico inerte se define suponiendo que los coeficientes de actividad se hacen iguales a la unidad, según la composición de la disolución se acerca a la del medio iónico. Por lo tanto la Ley de acción de masas [4] se reduce a la ecuación [8].³⁴

$$c_{pqr} = \beta_{pqr} a^p b^q c^r \quad [8]$$

2.2. Medidas de fuerza electromotriz $emf(H)$ ²⁵

Las medidas 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 [9], donde REF = KCl 3.0 M /KCl 3.0 M, Hg₂Cl₂ / Hg, Pt;S = disolución problema en equilibrio y EV = electrodo de vidrio.



A 25 °C el potencial (mV) de la pila [9] viene dado por la ecuación [10], siendo E₀ el potencial normal y J, una constante relacionada con el potencial de la unión líquida //.³²

$$E = E_0 + J h + 59.16 \log h \quad [10]$$

Para determinar los valores de los parámetros E₀ y J de la ecuación anterior, se realiza una titulación ácido – base, los datos obtenidos de esta etapa son analizados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP³³ minimizando la función [11].

$$U_1 = \sum (h-H)^2 \quad [11]$$

3. OBJETIVOS

El presente trabajo tiene como objetivo general.

Determinar las constantes de formación de los complejos formados para el sistema H^+ -V(IV) α -alanina por medio de medidas de $emf(H)$ a 25°C en KCl 3.0 mol/L.

Objetivos específicos.

1.- Determinación de las constantes ácidas del ligando α -alanina por medio de medidas de $emf(H)$ a 25°C en KCl 3.0 mol/L.

2.- Determinación de las constantes de formación de los complejos formados para el sistema H^+ -V(IV) α -alanina por medios de medidas de $emf(H)$ a 25°C en KCl 3.0 mol/L.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos y disoluciones

En **tabla 10** se resumen los reactivos empleados en este trabajo.

Tabla 10. Reactivos y disoluciones madres.

Disolución	Reactivo empleado	Concentración
{H}	HCl Riedel-de Haën, Sigma-Aldrich	H= 100.0 mM KCl= 3 000 mM
{OH}	KOH Fixanal Riedel-de Haën, Sigma-Aldrich	OH= 100.0 mM KCl= 3 000 mM
{mi}	KCl Merck p.a.	3 000 mM
{VO ²⁺ }	VOSO ₄ ·5H ₂ O Merck p.a.	B= 40 mM KCl= 3 000 mM
{HC}	α-alanina (Ácido 2-Aminopropanoico) Merck p.a.	

Preparación de las disoluciones, **tabla 11**.

Tabla 11. Disoluciones empleadas.

{H}	Disolución HCl se preparo por pesada y disolución de KCl seco en agua tridestilada, con una adición de una alícuota de HCl 1M y finalmente, aforada a 1.0 L. Esta disolución fue normalizada vs. la disolución {OH}.
{OH}	Disolución KOH se preparo por pesada y disolución de KCl seco en agua tridestilada, con una adición de una alícuota de KOH 1M y finalmente aforada a 1.0 L. Esta disolución fue normalizada vs. KHC ₈ H ₄ O ₄ recristalizado y seco.
{mi}	disolución de medio iónico 3,0 M. Se preparo por pesada de KCl seco a 25 °C, dilución y aforo en atmósfera de N ₂ .
V(IV)	Fue empleado por pesada directa de VOSO ₄ ·5H ₂ O.
α-alanina	Fue empleado por pesada del compuesto seco.

4.2. Equipo de medida

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

Las medidas de fuerzas electromotrices se realizaron empleando el equipo mostrado en la **figura 9**.³⁵



Figura 9. Esquema del equipo empleado para realizar las medidas de $emf(H)$.³⁵

El equipo está conformado por un reactor cónico de aproximadamente 100 mL de capacidad y paredes dobles, el cual posee en su parte superior cinco entradas disponibles para colocar una bureta, entrada del gas inerte y el electrodo de vidrio. La disolución del reactor se mantuvo agitada magnéticamente bajo atmósfera de N_2 , libre de CO_2 y O_2 , 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 O_2 , impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico, respectivamente. Tanto el equipo, como el operador se mantuvieron en un ambiente termostatzado a 25.0 (1) °C.³⁵

4.3. Procedimiento de medida

Las medidas de $emf(H)$, se realizaron valorando una disolución S contenida en el reactor, con alícuotas sucesiva de una disolución T añadidas desde una bureta.

Se realizaron varios experimentos, cada uno de los cuales comprendió dos etapas sucesivas. La *etapa 1*, una titulación ácido-base fuerte, que permitió determinar los parámetros E_0 y J de la pila [9].

En la *etapa 1* se colocó en el reactor una alícuota de la disolución {H} y se valoró hasta la neutralidad con adiciones sucesivas de la disolución {OH} hasta cerca del punto de neutralización. Seguidamente, en el estudio del sistema H^+ - α -alanina, después de culminar la *etapa 1*, en la *etapa 2* se agregó una cantidad pesada de ligando y al disolverse éste completamente, se agregaron desde una bureta porciones de la disolución {H} u {OH}.

En el estudio del sistema H^+ - V(IV) - α -alanina también después de finalizar la *etapa 1*, en la *etapa 2* se añadió una cantidad pesada de $VO_4 \cdot 5H_2O$, seguidamente una

cantidad pesada de ligando. Al disolverse éste completamente, se tituló con la disolución {H} u {OH}.

Se utilizaron varias relaciones ligando: metal $R=1:3$; 1:5 y 1:10

4.4. Tratamiento de los datos

Los datos experimentales se analizaron mediante el programa de mínimos cuadrados generalizado LETAGROP,³³ el cual permite determinar la estequiometría y las constantes de equilibrio β_{pqr} de un sistema de una forma rápida y segura, al minimizar las funciones requeridas hasta alcanzar un valor mínimo de la suma [12]

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

la cual es una función de dichas constantes y de los nks errores sistemáticos ks en los valores de E_o , y de las concentraciones totales **H**, **B** y **C**.

Se trata pues de buscar el modelo $(p, q, r, \beta_{pqr})_{nk}$ que incluya todas las especies razonablemente posibles, haciendo variar metódicamente la combinación de nk constantes β_{pqr} y de los nks errores hasta alcanzar el valor mínimo para U ó bien, la dispersión [13].

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

Para los datos de la *etapa 1* se minimizó la función [14], la cual nos dio los valores E_o y J .

$$U = \sum (h - H)^2 \quad [14]$$

Para los datos de la *etapa 2* se minimizarón según el caso, las funciones [15] al [18], donde θ_B , ec. [19] y θ_C , ec. [20], representan el n° de H^+ asociados por mol de metal y ligando, respectivamente. Las variables θ_B^* y θ_C^* representan los correspondientes valores calculados de acuerdo a los modelos de nk especies $(p,q,\beta_{pq})_{nk}$ y $(p,q,r, \beta_{pqr})_{nk}$, según el caso. Tanto θ_{Bf} y θ_{Cf} están definidos por las ecuaciones [21] y [22]

$$U_1 = \sum (\theta_B - \theta_B^*)^2 \quad [15]$$

$$U_2 = \sum (\theta_C - \theta_C^*)^2 \quad [16]$$

$$U_3 = \sum (\theta_{cf} - \theta_{cf}^*)^2 \quad [17]$$

$$U_4 = \sum (\theta_{bf} - \theta_{bf}^*)^2 \quad [18]$$

$$\theta_B = (H - h) / B \quad [19]$$

$$\theta_C = (H - h) / C \quad [20]$$

$$\theta_{BF} = (B\theta_B - \sum_p \sum_q p C_{pq0} - \sum_p \sum_r p C_{p0r} - \sum_p p C_{p01}) / (B - \sum_p \sum_q q C_{pq0}) \quad [21]$$

$$\theta_{CF} = (C\theta_C - \sum_p \sum_q p C_{pq0} - \sum_p \sum_r p C_{p0r} - \sum_p p C_{p01}) / (C - \sum_r C_{p0r}) \quad [22]$$

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Sistema H^+ - α -alanina

Para determinar las constantes de acidez del ligando en el nivel HC se utilizó el esquema de reacción mostrado mediante las reacciones [23] y [24].



Los datos de $\theta_c(pH)$ fueron analizados con el programa de mínimos cuadrados LETAGROP.³³ La *etapa 2* se inició añadiendo un peso determinado del ligando y valorando con la disolución **{OH}** y posteriormente con la disolución **{H}**.

La **tabla 12** contiene las constantes de acidez en términos de $\log \beta_{pqr}(3\sigma)$ y los correspondientes valores de pK_a .

Tabla 12. Constantes de estabilidad β_{pqr} y valores de pK_a del sistema H^+ - α -alanina (HC) (KCl 3.0 M, 25 °C) obtenidas en este trabajo.

Reacción	$\log \beta_{pqr}(3\sigma)$	pK_a	$pK_a(3\sigma)$
$C^- + H^+ \rightleftharpoons HC$	10.06 (1)	2	10.06 (1)
$C^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2C^+$	12.74 (1)	1	2.68 (2)
$\sigma(\theta_c)$	0.0098		

En la **figura 10** se presentan los datos experimentales en términos de $\theta_c(pH)$. Como es usual, los puntos de la figura representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida suponiendo los valores de pK_a de la **tabla 12**. Se observa un buen ajuste de los datos con el modelo formado por las especies H_2C^+ , HC y C^- .

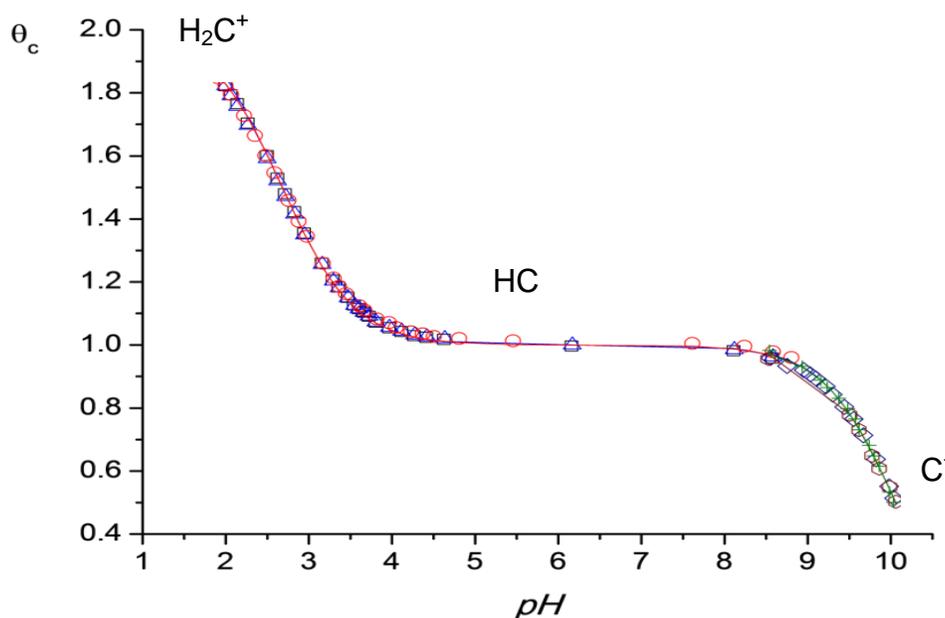


Figura 10. Datos $\theta_c(pH)$ del sistema H^+ - α -alanina (KCl 3.0 M, 25 °C).

El nivel de reacciones indica que el nivel cero de protones es partiendo de la especie C^- , que prevalece a pH alcalino, capaz de protonarse sucesivamente para formar el zwitterion HC ($\theta_c = 1$) y la especie H_2C^+ ($\theta_c = 2$).

A partir de las constantes dadas en la **tabla 12**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema $c_{p0r}(pH)$, **figura 11**.

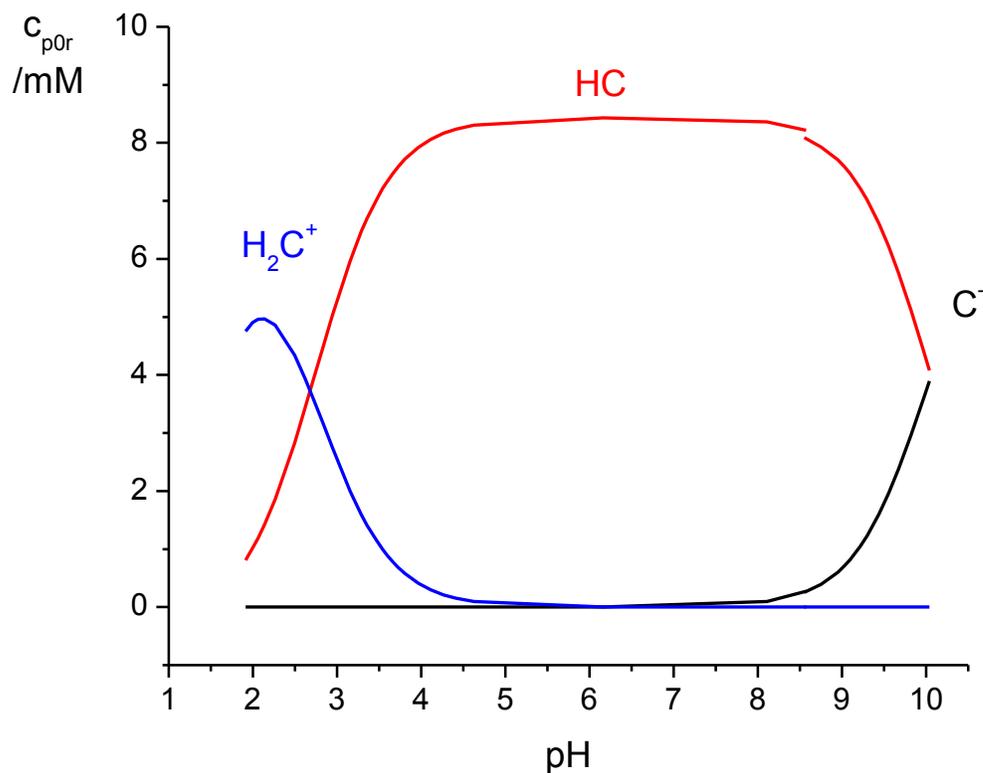


Figura 11. Diagrama de distribución de especies para el sistema H^+ - α -alanina (HC) (KCl 3.0M, 25 °C).

De la figura anterior se observa que en el intervalo de $4 \leq pH \leq 9$ predomina la especie neutra HC probablemente en equilibrio con la forma *zwiteriónica*, la cual pierde un protón ($pH > 9$) formando el anión C^- . Por otro lado en el intervalo $4 \leq pH \leq 9$ la especie neutra HC es la más abundante, ésta es a su vez es capaz de aceptar otro H^+ ($pH < 4$) para formar el catión H_2C^+ .

La siguiente tabla muestra a modo comparativo los valores de los pK_a reportados por otros autores y los encontrados en este trabajo en las mismas condiciones experimentales.

Tabla 13. Valores de las constantes de acidez del sistema H^+ - α -alanina (HC) (KCl 3.0 M, 25 °C) obtenidas en este trabajo y las reportadas en la bibliografía.

Medio iónico / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref
KCl 0.5 M / 25	-	9.82	23
KCl 3.0 M / 25	2.62	10.11	24
KCl 3.0 M / 25	2.79	9.87	25
KCl 3.0 M / 25	2.68(1)	10.06(2)	Este trabajo

Se observa que los resultados obtenidos en este trabajo son similares a los reportados por otros autores en las mismas condiciones experimentales y Horton (ref 23) a pesar de no presentar las mismas condiciones experimentales se observa una similitud en el pK_{a2} con el obtenido en este trabajo.

5.2 Sistema H^+ - VO^{2+} - α -alanina.

El análisis de los datos del sistema H^+ - VO^{2+} - β -alanina, se llevó a cabo mediante LETAGROP.³³ Fueron analizadas las funciones $\theta_C(pH)$, $\theta_{Cf}(pH)$, $\theta_B(pH)$, $\theta_{Bf}(pH)$ y $E(\text{vmL de la disolución } \{OH\})$, **figuras 12-16**. El modelo que mejor los ajustó fue el formado por las especies $[HVOC]^{2+}$, $[VOC]^+$ y $OHVOC$.

Por problemas de precipitación local, los experimentos se llevaron a cabo hasta $pH \approx 4.5$. Fueron empleadas las relaciones ligando:metal $R = 3, 5$ y 10 .

En la **tabla 14** se muestran los valores de las constantes de formación obtenidas en términos de $\log \beta_{pqr}$.

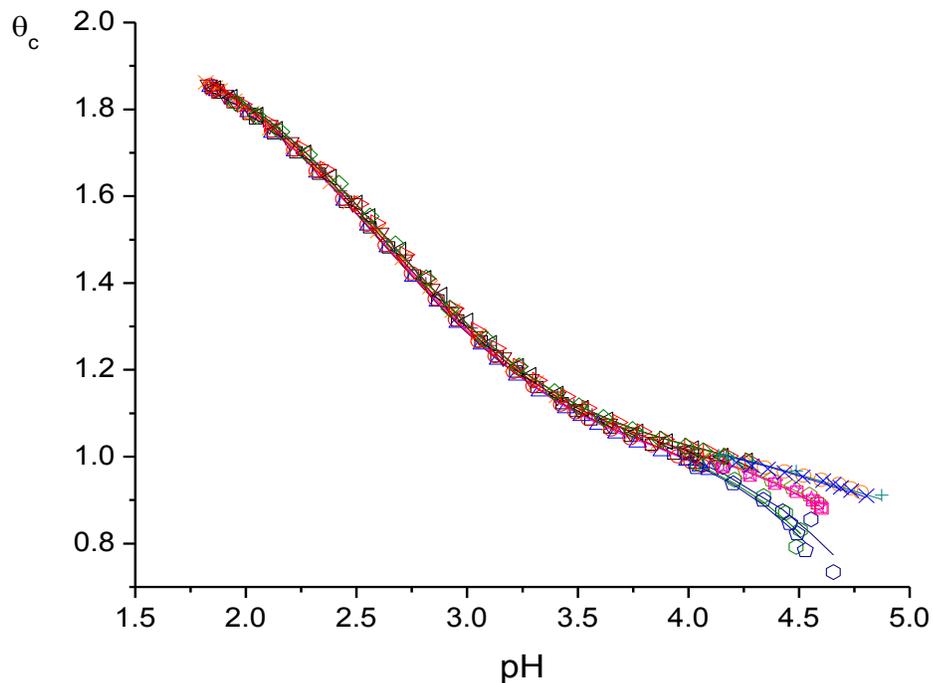


Figura 12. Datos $\theta_c(pH)$ del sistema $H^+ - V(IV) - \alpha$ -alanina $R = 3, 5$ y 10 .

De la figura 12 se observa que las curvas obtenidas en la minimización de la función $\theta_c(pH)$, se superponen hasta $pH \sim 4$, para las diversas relaciones R utilizadas, que coinciden prácticamente con la curva $\theta_c(pH)$ del ligando solo; lo que sugiere la

formación de complejos débiles y el aumento en la concentración del ligando frente a la concentración de metal, es decir, para $R > 1$, no indica la formación de especies 2:1, como sugiere Pesoa²⁸. En general cuando las curvas tienen estas características, indican formación de complejos débiles.

El corto intervalo de pH empleado, restringe las condiciones para favorecer la formación de más especies, posiblemente debido a la fuerte influencia de la hidrólisis del metal, que ocurre alrededor de ese pH .

Cuando observamos la gráfica de la función $\theta_{cf}(pH)$, **figura 13**, el comportamiento es similar al de $\theta_c(pH)$, sugiriendo la baja influencia del ligando en la especiación de este sistema.

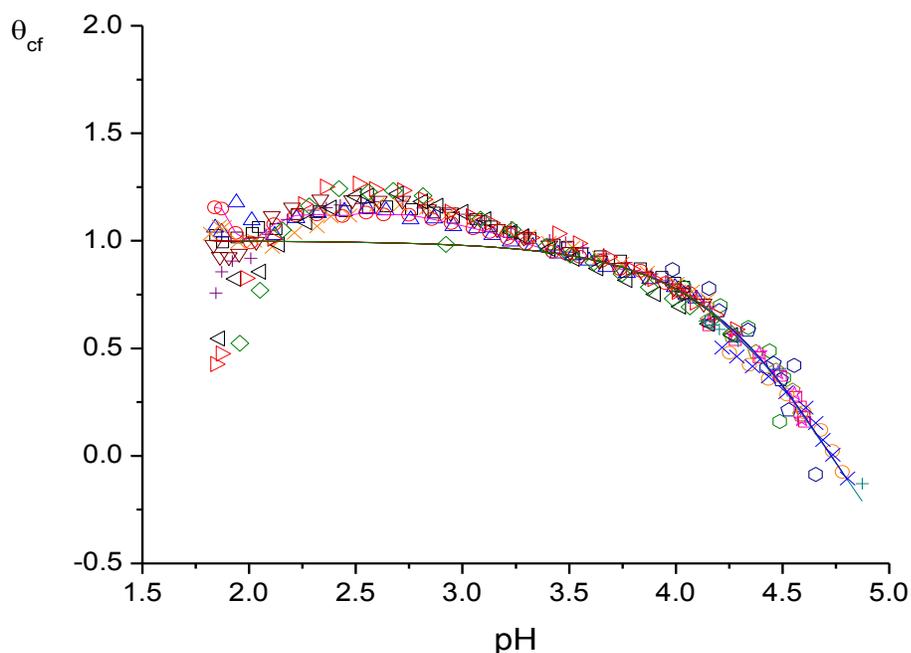


Figura 13. Datos $\theta_{cf}(pH)$ del sistema V(IV)- α -alanina, $R = 3, 5$ y 10 .

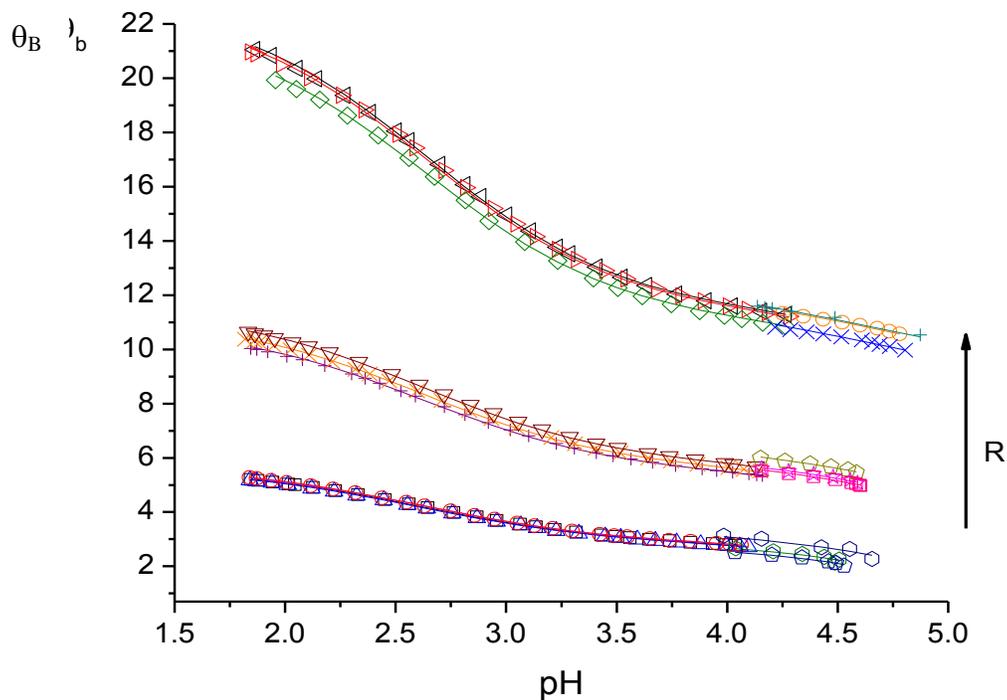


Figura 14. Datos $\theta_B(pH)$ del sistema H^+ - V(VI)- α -alanina $R = 3, 5$ y 10 .

En la figura anterior se observa que a medida que aumenta la relación R , las curvas se separan entre sí, en este caso el metal determina la formación de los complejos en este sistema. Se observa un muy buen ajuste de los datos con el modelo propuesto.

En la **figura 15** se muestran los resultados de $\theta_{Bi}(pH)$, presentando un comportamiento particular, con una fuerte influencia del metal sobre la especiación de este sistema.

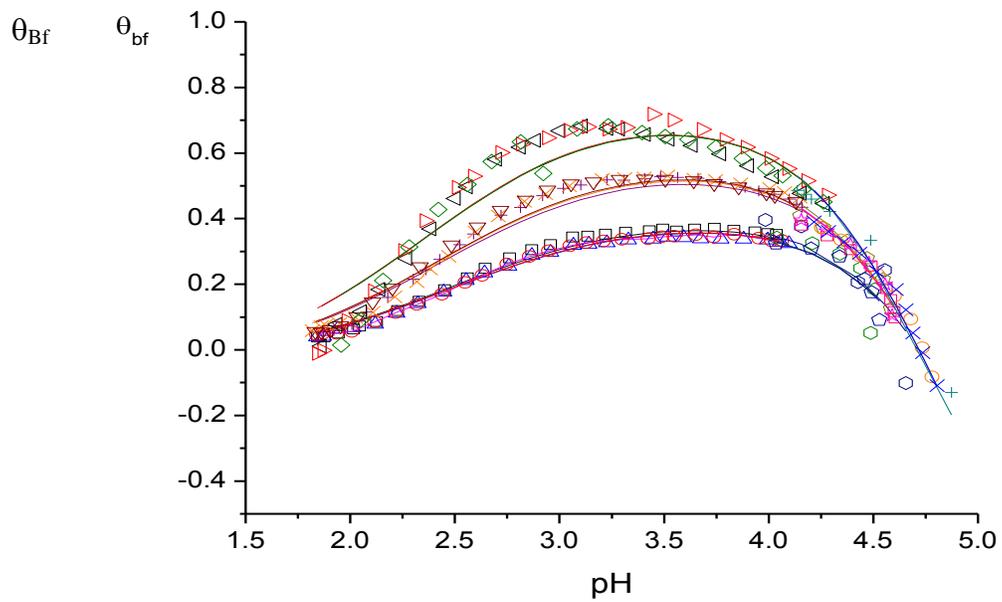


Figura 15. Datos $\theta_{Bf}(pH)$ del sistema H^+ - V(VI)- α -alanina $R = 3, 5$ y 10 .

Finalmente, se minimizo el potencial en función de los mL de la disolución $\{OH\}$ y se observo un muy buen ajuste de los datos con el modelo propuesto.

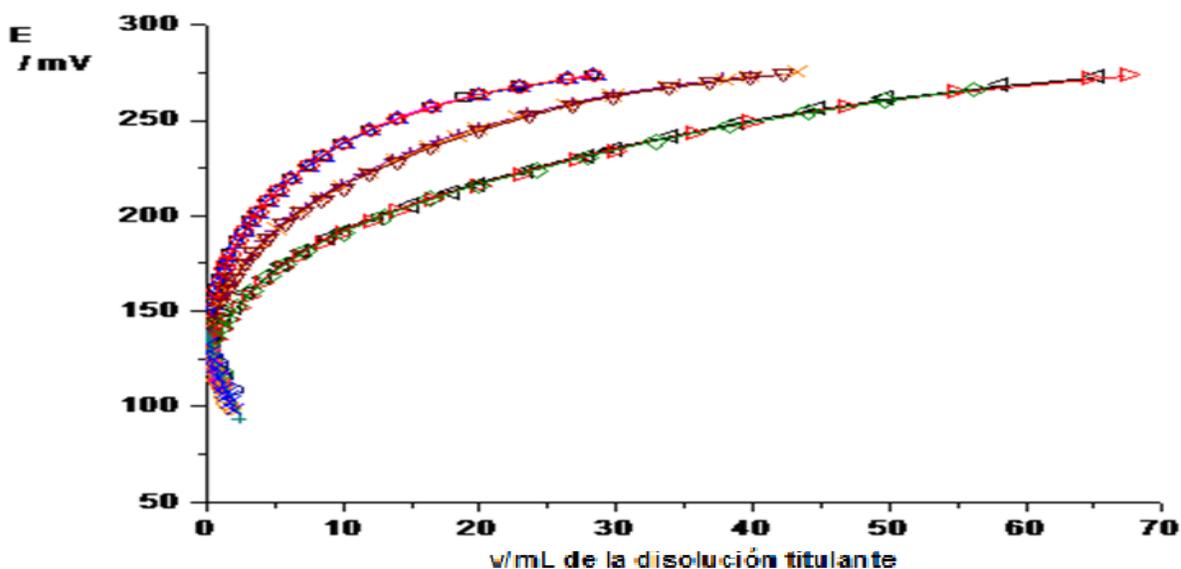


Figura 16. Datos E vs. v/mL de la disolución titulante del sistema H^+ - V(IV)- α - alanina (KCl 3.0 M, 25°C).

Tabla 14. Constantes de estabilidad del sistema H^+ - V(IV) - α -alanina (KCl 3.0 M, 25 °C)

Especie	$\log \beta_{pqr}(3s)$				
	$[HVOC]^{2+}$	11.81(3)	11.79(3)	11.96(2)	11.81(3)
$[VOC]^+$	7.14(5)	7.18(5)	7.3(1)	7.20(5)	7.19(2)
$OHVOC$	2.42(4)	2.36(4)	2.50(8)	2.37(4)	2.35(3)
$\sigma(\theta_C)$	0.0068				
$\sigma(\theta_B)$		0.041			
$\sigma(\theta_{Cf})$			0.117		
$\sigma(\theta_{Bf})$				0.042	
$\sigma(E)/mV$					1.04

De la tabla anterior se observa que la menor dispersión se obtuvo al minimizar la función $\theta_c(pH)$. Los valores de las constantes obtenidas con las diferentes funciones empleadas en el análisis de los datos son muy similares entre sí.

A partir de las constantes dadas en la tabla anterior, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema para las relaciones $R = 3, 5$ y 10 , **figuras 17-19**.

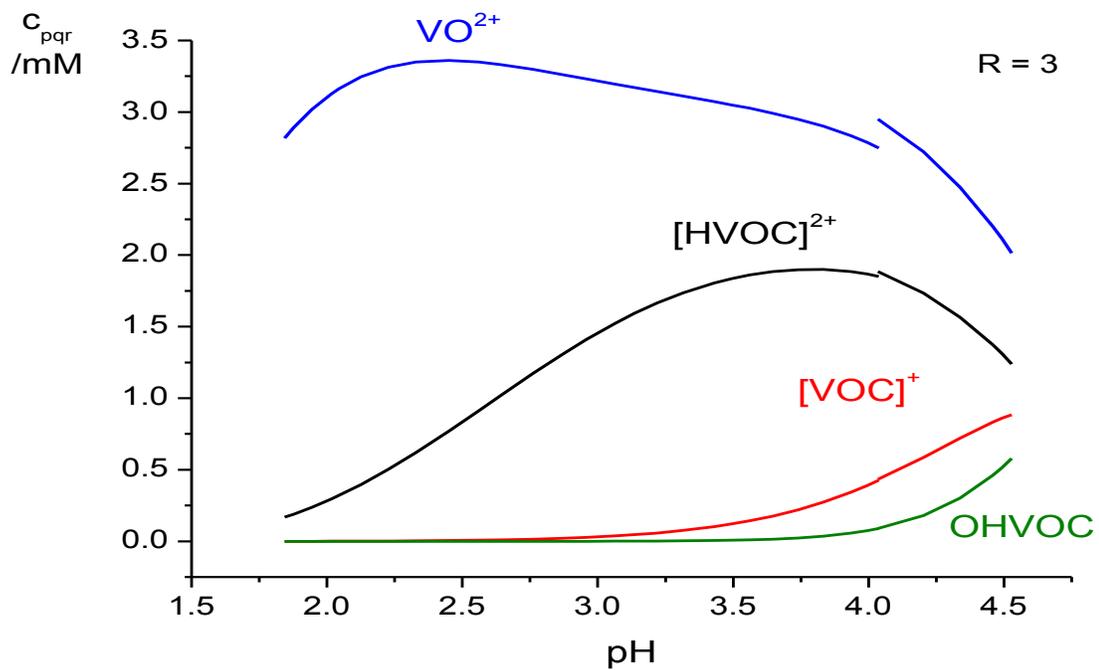


Figura 17. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - V(IV)- α - alanina, $B = 5$ mM, $R = 3$ (KCl 3.0 M, $25^\circ C$).

Se observa que para esta relación hay una gran cantidad de V(IV) libre; el complejo $[\text{HVOC}]^{2+}$ es la especie más abundante de este sistema, para esta relación. Los complejos $[\text{VOC}]^+$ y HOVOC están presentes en baja proporción.

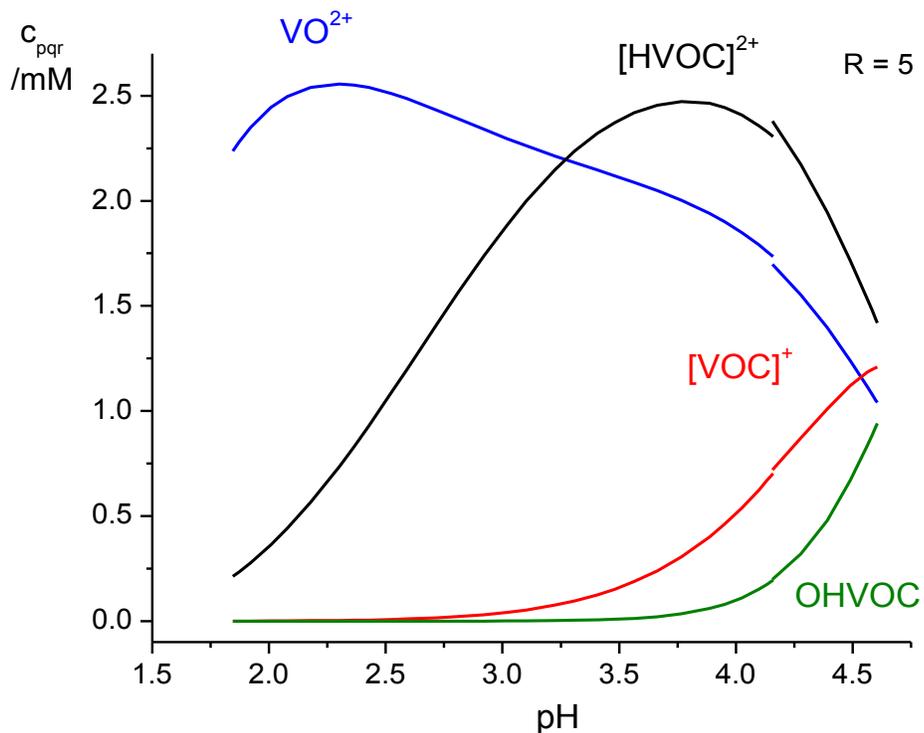


Figura 18. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - V(IV)- α - alanina, $\mathbf{B} = 5$ mM, $\mathbf{R} = 5$ (KCl 3.0 M, 25°C).

Al pasar de $\mathbf{R} = 3$ a 5 se favoreció en gran proporción la formación del complejo $[\text{HVOC}]^{2+}$ y los complejos $[\text{VOC}]^+$ y HOVOC aumentaron su proporción; se observa además que aún queda V(IV) libre.

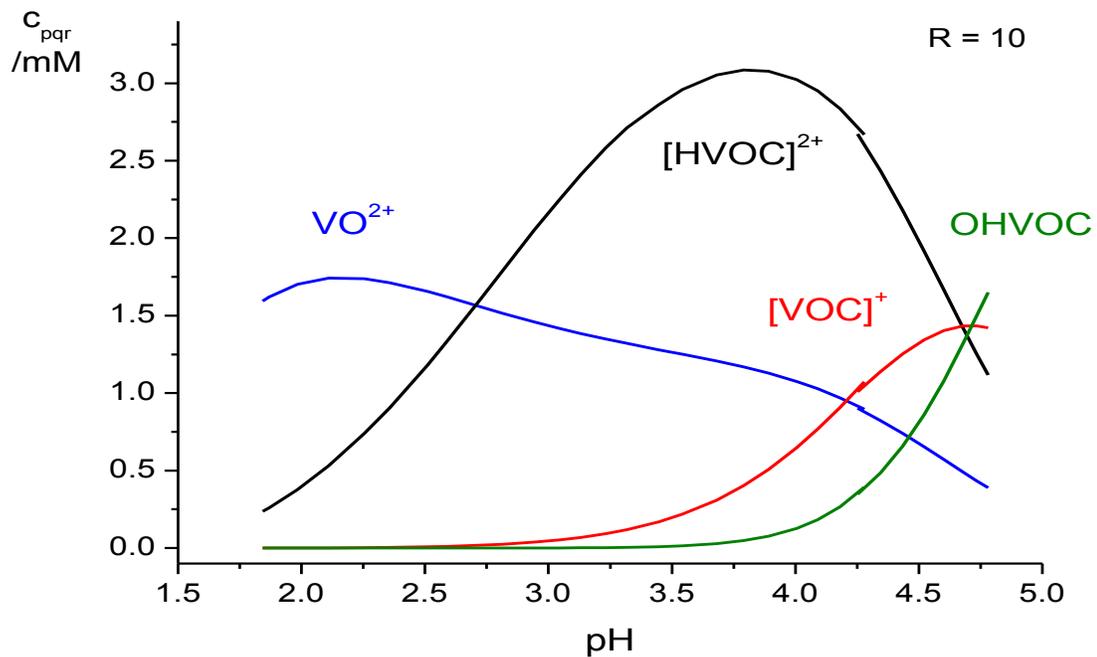


Figura 19. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - V(IV)- α - alanina, $B = 5$ mM, $R= 10$ (KCl 3.0 M, $25^\circ C$).

Finalmente para la relación $R = 10$, todas las especies aumentaron su proporción en detrimento a la cantidad de V(IV) libre.

A modo comparativo la **tabla 15** muestra las constantes del sistema H^+ -V(IV)- α -alanina, reportados en la bibliografía a diferentes medios y métodos de medida empleados y las obtenidas en este trabajo.

Tabla 15. Valores de las constantes de formación $\log \beta_{pqr}$ del sistema $H^+ - V(IV) - \alpha$ -alanina reportadas en la bibliografía y las obtenidas en este trabajo.

Complejos	$\log \beta_{pqr}$				
$[HVOC]^{2+}$	-	11.16(1)	-	11.46	11.81(3)
$[VOC]^+$	8.70	6.87(2)	6.64(1)	-	7.14(5)
$OHVOC^-$	-	-	-	-	2.42(4)
$[H_2VOC_2]^{2+}$	-	21.4(2)	-	-	-
VOC_2H	-	17.6(1)	-	-	-
VOC_2	-	12.4(1)	-	-	-
$(OH)_2(VO)_2C_2$	-	5.8(2)	5.42(3)	-	-
$[OHVOC_2]^-$	-	4.4(2)	-	-	-
$[(OH)_3(VO)_2C_2]^-$	-	-0.8(>)	-	-	-
$[(OH)_2VOC]^-$	-	-6.7(2)	--	-	-
Método/Medio	Potenciometría	UV-Visible/ NaNO ₃ 2.25 M	RMN y UV-Vis/ KCl 1.0 M	Potenciometría/ NaClO ₄ 1.0 M	Potenciometría /KCl 3.0 M
Ref.	Farooq ²⁷	Pesoa ²⁸	Nizamutdinov ²⁹	Garib ³⁰	Este trabajo

Podemos observar que para la formación de la especie $[HVOC]^{2+}$ entre los valores reportados por Pesoa, Garib y los obtenidos en este trabajo se observa una gran similitud en el valor a pesar de no presentar el mismo medio iónico ni el método de medida para el caso de Pesoa.

Para la constante de formación de la especie $[\text{VOC}]^+$ tenemos los valores reportados por Farooq, Pessoa y Nizamutdinov, se puede observar que existe una gran similitud entre los valores de Pessoa y Nizamutdinov con el de este trabajo, a pesar de no presentar el mismo medio iónico ni el método de medida, Farooq que a pesar de utilizar el mismo método que el empleado en este trabajo existe una mayor diferencia con respecto al valor.

Finalmente de la especie OHVOC^- no tenemos datos reportados en la bibliografía con el cual hacer comparación.

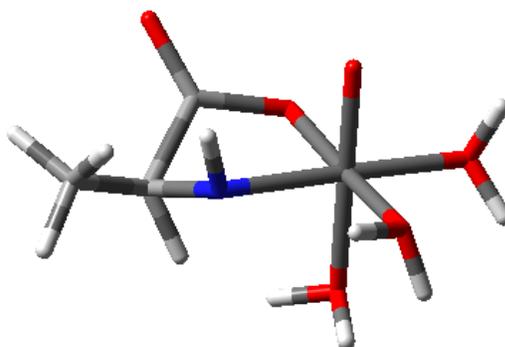
A modo comparativo la **tabla 16** muestra las constantes de los sistemas V(III), V(IV) y V(V) con la α -alanina, reportados en la bibliografía y las obtenidas en este trabajo.

Tabla 16. Valores de las constantes de formación $\log \beta_{pqr}$ de los sistemas, H^+ - V(III)-HC, H^+ - V(IV)- HC y H^+ - V(V)- HC, reportadas en la bibliografía y las obtenidas en este trabajo.

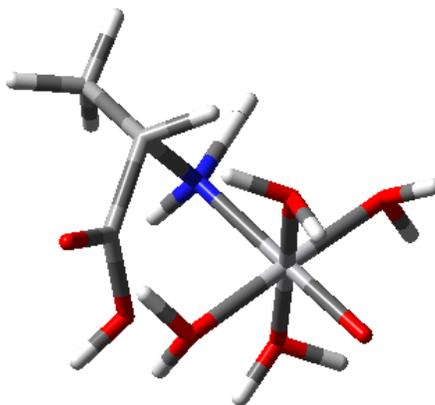
Complejo (p,q,r)	-log β_{pqr}		
	H^+ - V^{3+} - α -alanina	H^+ - VO^{2+} - α -alanina	H^+ - VO_2^+ - α -alanina
(0,1,3)	22.81(1)	-	-
(0,1,2)	16.74(8)	-	-
(0,1,1)	10.04(2)	7.14(5)	10.0(1)
(1,1,1)	12.91(3)	11.81(3)	12.2(1)
(-1,1,1)	-	2.42(4)	4.9(4)
(-4,2,1)	-2.94(4)	-	-
$\sigma(\theta_c)$	0.055	0.0068	0.027
referencia	25	Este trabajo	36

De la tabla anterior se deduce, al ver la correlación de los tres estados de oxidación, sin establecer comparación alguna, que el V(III) forma más especies que V(IV) y V(V); estos dos últimos muestran comportamiento muy semejante, tanto en la especiación como en las constantes de los complejos obtenidas.

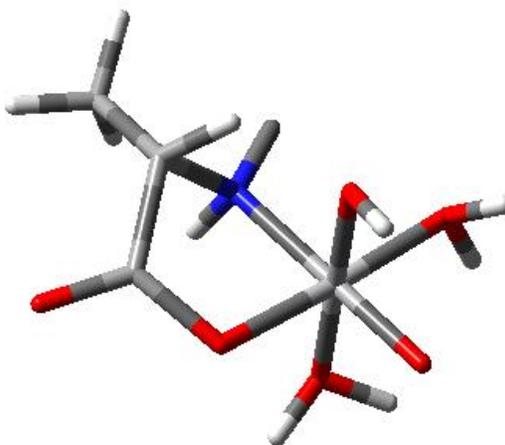
La **figura 20** muestra las posibles estructuras de los complejos formados en este sistema H^+ - V(IV)- HC.



a) Complejo $[\text{VOC}]^+$, se propone la formación de un anillo quelato



b) Complejo $[\text{HVOC}]^{2+}$, se propone la unión del grupo amino con el vanadio



c) Complejo OHVOC, se propone la formación de un anillo quelato y una molécula de agua que ha perdido un protón.

Figura 20. Estructuras propuestas para los complejos $[\text{VOC}]^+$, $[\text{HVOC}]^{2+}$ y OHVOC.

6. CONCLUSIONES

1. Se determinaron las constantes de acidez de la α -alanina en KCl 3.0 M y a 25 °C, encontrándose los valores de: $pK_1= 2.68$ (2) y $pK_2= 10.06$ (1).
2. Se realizó el estudio del sistema $H^+ - V(IV) - \alpha$ -alanina en KCl 3.0 M a 25 °C, hallándose las especies $[HVOC]^{2+}$, ($\log \beta_{111}=11.81(3)$), $[VOC]^+$ ($\log \beta_{011}=7.14(5)$) y $OHVOC$ ($\log \beta_{-111}=2.42(4)$).
3. Se concluye que la α -alanina no es un ligando con grandes capacidades coordinantes frente al vanadio (IV).

7. BIBLIOGRAFIA

1. J. Guevara García. *Una semblanza de la química bioinorgánica del vanadio*. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. México. 1996.
2. F. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 5th. Edition, Interscience Pub. (1988).
3. D. Rehder, *Angew. Chem., Int. De. Engl.*,30, 148 (1991).
4. D. Crams, *Comments Inorg. Chem.*, 16, 1-34 (1994).
5. *Agencia para Sustancias Tóxicas y Registro de Enfermedades (ATSDR)*. Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE.UU., Servicio de Salud Pública (1992).
6. ML. Araujo: *Termodinámica del vanadio(V) en solución*, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, UCV(1991).
7. Ralph H. Petrucci, William S. Harwood, F. Geoffrey Herring. Química General. Ed. Prentice Hall, Madrid (2003).
8. C. Miralles, *Contribución al Estudio de los Vanadatos en Medio Alcalino*, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (1968).
9. S. Baes y M. Mesmer, TheHydrolisis of Cations, John Willey & Sons, New York, pp. 197-201 (1976).
10. E. Pimentel y R. Ortiz, Tópicos de Genética, Editorial UAEM, Mexico 1^a ed., p. 237 (2006).
11. C. Martell y M. Calvin, Chemistry of Metal Chelate Compounds, Prentice Hall, Nueva York p. 134. (1952).
12. D. Richens, C. Chem, The Chemistry of Aqua Ions, John Willey and Sons, New York, pp. 197-201, (1976).
13. S. Mateo y F. Brito, *An. Quím. (Madrid)*, 68, 37 (1972).
14. R. Wilkins, The study of kinetics and mechanism of reactions of transition metal complexes. Boston (1974).

15. E.J. Baran, *J. Inorg. Biochem.*, 80, 1 (200).
16. C. Ballhausen, H. Gray, *Inorg. Chem.* 1, 113 (1962).
17. J. Selbin, *Chem. Rev.*, 65, 154 (1965).
18. R. Trujillo, F. Brito, *An. Fís. Quím. (Madrid)*, 53B, 441 (1957).
19. S. Mateo, F. Brito, *An. Fís. Quím. (Madrid)*, 64B, 115 (1968).
20. F. Carey, Química Orgánica, 3era edición, Editorial Mc Graw Hill, impreso en España, cap. 27, p. 1052 (1999).
21. Lehninger. Bioquímica Las Bases Moleculares De La Estructura y Función Celular, Ed. Omega Casanova, Barcelona (1973).
22. Doolittle RF, Redundancias en secuencias de proteínas" en Predicción de estructuras proteicas y los principios de la conformación de proteínas. (Fasman GD, ed.), pp 599-623, Plenum Press, New York. (1989).
23. H. Horton, L. Moran, R. Ochs, J. Rawn y K. Scrimgeour, *Bioquímica*, Prentice-Hall Hispanoamericana, México (1995).
24. L. Petit, K. Owell: *Stability constants database*, IUPAC and Academic Software, Londres (1999).
25. N. Zambrano, *Complejos de V(III) con los aminoácidos α -alanina, β -alanina y ácido aspártico mediante medidas de fuerzas electromotrices (KCl 3.0 M)*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (2004).
26. D. J. Perkin, *Biochem. J.*, 51 487 (1952).
27. O. Farooq, *J. Electroanal. Chem.*, 24 464-467 (1970).
28. C. Pessoa J., R.L. Marqués, L.F. Vilas Boas., *Polyhedron*, 7, 14, 1245 (1988).
29. G Nazmutdinova, V. G. Shtyrlin, *Zhur. Neorg. Khim.*, 39, 9, 1510-1516 (1994).
30. F. Gharib, K. Zare, S. Khorrami, *J. Chem. Eng. Data*, 40, 186 (1995).
31. G. Biederman, L.G. Sillén, *Arkiv. Kemi.*, 5, 425 (1952).

32. L.G. Sillén. *Master Variables and Activity Scales*, en *Advances in Inorganic Chemistry Series*, 65 (3), 45 (1967).
33. L. Sillén y O. Warnquist, *Arkiv. Kemi.*, 31, 15 (1962).
34. H. Irving, H. Rossotti, *J. Chem. Soc.*, 2910; 3494 (1954).
35. C. Alfaro, *Estudios de formación de complejos de cromo(III) con los ácidos glutámico y aspártico en solución acuosa (KCl 1.5 M, 25°C)*, TEG, Esc. Quim., Fac. Ciencias, UCV (2008).
36. A. Pérez, *Complejos de V(V). Sistema VO_2^+ - α -alanina (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (2007).