

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



**Estudio de la formación de los complejos de Vanadio (IV).
Sistema VO^{2+} - Triptófano (Trp) (KCl 3.0 M, 25 °C)**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Br. Carmen F. Pedroza G.,
para optar al título de Licenciado en
Química

Caracas, Mayo 2011

Dra. Mary Lorena Araujo, Profesora e Investigadora Titular del Centro de Equilibrio en Solución y Dr. Felipe Brito, Investigador Titular del Centro de Equilibrio en Solución, de la Universidad Central de Venezuela.

CERTIFICAMOS: Que el presente Trabajo Especial de Grado, titulado

**Estudio de la formación de los complejos de Vanadio (IV).
Sistema VO^{2+} - Triptófano (Trp) (KCl 3.0 M, 25 °C)**

que presenta la Br. Carmen F. Pedroza G., 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, durante los años 2010 y 2011, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Mayo de 2011

Dra. Mary Lorena Araujo (Tutor)

Dr. Felipe Brito (Tutor)

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

Estudio de la formación de los complejos de Vanadio (IV).

Sistema VO^{2+} - Triptófano (Trp) (KCl 3.0 M, 25 °C)

presentado por el Br. Carmen F. Pedroza G., certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. Felipe Brito
(Tutor)

Dr. Vito Lubes
(Jurado)

Dr. Carlos Chinaea
(Jurado)

	p.
1. SÍMBOLOS	8
2. RESUMEN	10
3. INTRODUCCIÓN	
2.1. Generalidades	12
2.2. Efectos tóxicos y biológicos del vanadio	14
2.3. El vanadio y su interacción con aminoácidos	16
2.4. Química del vanadio(IV)	19
2.5. Aminoácidos, péptidos y proteínas	22
2.5.1. Triptófano	24
2.5.2. Sistema H ⁺ -triptófano	26
2.5.3. Sistema H ⁺ - vanadio(IV) – triptófano	26
4. FUNDAMENTO TEÓRICO	
2.1. Ley de acción de masas	28
2.2. Escalas de actividades	28
2.3. Niveles de referencia	29
2.3.1. Sistema H ⁺ - triptófano	29
2.3.2. Sistema H ⁺ - V(IV) – triptófano	29
5. OBJETIVOS	32
6. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	
5.1. Reactivos y disoluciones	34
4.2. Instrumentos de medida	38

4.3. Procedimiento de medida	35
4.4. Tratamiento de los datos	37
7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
5.1. Determinación de los parámetros E_o y J	44
5.2. Sistema H^+ - triptófano	46
5.3. Sistema H^+ - vanadio(IV) –triptófano	49
5.4. Estructura propuesta para los complejos del sistema H^+ - vanadio(IV) – triptófano.	58
8. CONCLUSIONES	62
9. BIBLIOGRAFÍA	66
10. APÉNDICE	69

1. RESUMEN

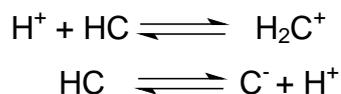
En el presente trabajo se estudiaron los sistemas:



por medio de medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ a 25°C y en KCl 3.0 M como medio iónico inerte.

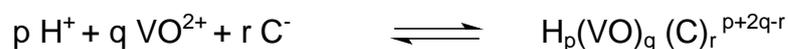
El análisis de los datos experimentales de cada sistema se realizó mediante el programa de mínimos cuadrados LETAGROP, obteniéndose los siguientes valores de pK_a para el triptófano y las constantes de estabilidad β_{pqr} de los complejos, según las siguientes reacciones generales:

- **Sistema H^+ - triptófano**



<i>Especies</i>	<i>pK_a</i>	<i>Log β_{p0r}</i>
H ₂ C ⁺	2.71(2)	2.71(2)
HC	9.57(2)	-9.57(2)
σ(θ _c)	0.020	0.010

- **Sistema H^+ - VO^{2+} - triptófano**



<i>Especies</i>	<i>Log β_{pqr}</i>
[HVOC] ²⁺	11.73(4)
[VOC] ⁺	7.74(3)
σ(θ _c)	0.010

2. SÍMBOLOS

H, B, C	concentraciones totales (analíticas) de H ⁺ , Vanadio (IV), triptófano
<i>h, b, c</i>	concentraciones en equilibrio de H ⁺ , Vanadio (IV), triptófano
β_{pqr}	constante de equilibrio en el nivel C ⁻
Φ_{pqs}	cociente de coeficientes de actividad $\equiv f_{pqr} / (f_H^p \cdot f_{VO}^q \cdot f_{HC}^r)$
<i>f</i>	coeficiente de actividad
β_{pqr}	constante de equilibrio en el nivel C ⁻
(p, q, r)	designación abreviada de un complejo en el nivel C ⁻
<i>emf(H)</i>	medidas de fuerzas electromotrices con un electrodo reversible a H ⁺
<i>E</i>	potencial (mV) de la pila [6]
<i>E_o</i>	potencial estándar (mV) de la pila [6]
EV	electrodo de vidrio
REF	semipila de referencia
M	moles/L
mM	milimoles/L
<i>pH</i>	$-\log h$
S / T	disoluciones del reactor / bureta
θ_B	n° medio de H ⁺ asociados por mol de vanadio
θ_{Bf}	n° medio de H ⁺ asociados por mol de vanadio pero separando las contribuciones en H ⁺ de las reacciones de hidrólisis del metal
θ_C	n° medio de H ⁺ asociados por mol de ligando (nivel C ⁻)
θ_{Cf}	n° medio de H ⁺ asociados por mol de aminoácido (C ⁻) pero separando las contribuciones en H ⁺ de las reacciones de hidrólisis del metal y ácido-base del ligando
U	suma de mínimos cuadrados
$\sigma(\theta)$	dispersión o desviación estándar
ns	n° de experimentos
np	n° de puntos en un experimento

2.1. Generalidades

El vanadio es el elemento químico de símbolo V, número atómico 23, peso atómico 50.942 g/mol, que está ubicado en la primera serie de transición, perteneciente al grupo 5B de la tabla periódica. Posee la configuración electrónica [Ar] 3d³4s² y tiene 2 isótopos estables; la tabla 1 muestra las propiedades físicas y químicas del vanadio. Es un metal que se utilizó inicialmente en aleaciones con hierro y acero a las que imparte ductilidad y resistencia al choque; la producción comercial se limita en su mayor parte a la obtención del ferrovandio. Varios de los compuestos de vanadio se emplean en la industria química, sobre todo en la fabricación de catalizadores de oxidación y en la industria de cerámica como agentes colorantes.

Es muy raro obtener vanadio en estado puro debido a que, como el titanio, es muy reactivo frente al oxígeno, nitrógeno y carbono, a las elevadas temperaturas que se usan en los procesos convencionales termometalúrgicos.¹

A pesar de no encontrarse en estado activo, está presente en unos 65 minerales diferentes, entre los que destacan la *patronita* (un sulfuro complejo) y la vanadita [Pb₅(VO₄)₃Cl]. El vanadio está también muy difundido en ciertos petróleos, especialmente los de Venezuela y se puede separar de los mismos como porfirinas de oxovanadato (IV) y se recupera como V₂O₅ a partir del polvo de los gases de combustión.¹

Tabla 1. Propiedades físicas del vanadio.¹

Estado de la materia	Sólido
Punto de fusión	2175 K
Punto de ebullición	3682 K
Entalpía de vaporización	458.6 KJ/mol
Entalpía de fusión	17.57 KJ/mol
Presión de vapor	3.06 Pa a 2175 K
Velocidad del sonido	4560 m/s a 293.15 K

El vanadio se parece a algunos otros elementos de transición en que forma muchos compuestos en sus cuatro estados de oxidación, +2, +3, +4 y +5, **tabla 2.**^{2, 3, 4.}

Tabla 2. Características generales del vanadio en disolución acuosa.^{2, 3, 4.}

Valencia	Coloración	Condiciones	Especies
+2	Violeta		V^{2+} , VOH^+
+3	Azul-verdoso Marrón	$pH < 2.5$	V^{3+} , VOH^{2+} , $V_2(OH)_2^{4+}$, $V_2(OH)_3^{3+}$
+4	Azul marino	$pH < 3$	VO^{2+} , $VOOH^+$, $VO_2(OH)_2^{2+}$, $VO(OH)_2$
		$4 < pH < 10$	$VO(OH)_2(s)$, $V_8O_{42}^{12-}$
+5	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-}

En su forma pura es blando y dúctil. Puede trabajarse en caliente y frío fácilmente, pero debe calentarse en una atmósfera inerte o al vacío a causa de que se oxida rápido a temperaturas por encima del punto de fusión de su óxido. El metal retiene muy bien su fuerza a temperaturas elevadas. La resistencia del vanadio a los ácidos clorhídrico y sulfúrico es notable y resiste el ataque del agua salada mejor que la mayor parte de los aceros inoxidable. Sin embargo, el vanadio no resiste al ácido nítrico. Adicionalmente, este metal de transición presenta una alta resistencia a las bases. ⁵

Los estados de oxidación del vanadio son estables con respecto a la desproporción y susceptibilidad a la sustitución. Experimentan una cantidad de procesos redox mutuos, que han sido estudiados cinéticamente. Muchas de las reacciones son $[H^+]$ - dependientes. ⁶

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 V_2O_5 de 0.05 mg/m^3 y de 0.1 mg/m^3 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/m^3 de vanadio, nivel que puede causar problemas permanentes. Una exposición constante al V_2O_5 a una concentración mayor de 0.1 mg/m^3 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, siendo las disoluciones de vanadio pentavalente

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. Los síntomas clásicos de esta enfermedad, conocida como síndrome de lengua verde, acompañado por algunos de los trastornos antes mencionados. 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 *quelante* adecuado.⁸ En los últimos años, dos nuevos y muy prometedores agentes quelantes se han introducido en la praxis médica, son el *meso* Ácido 2,3- dimercaptosuccínico (DMSA) y el Ácido 2,3- dimercapto -1 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 fisicoculturistas, pero no existe evidencia de que sea efectivo.¹² Debido a que en los estudios en ratones se ha descubierto que el vanadio es depositado en los huesos, algunos profesionales en medicina nutricional han sugerido que 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. El vanadio y su interacción con aminoácidos

El vanadio es un bioelemento que desempeña un papel importante en varios procesos metabólicos y mitogénicos. Para comprender mejor de la función biológica

de vanadio es necesario hacer los estudios de compuestos modelos. Interacciones de sales de vanadio con aminoácidos y con pequeños péptidos son buen ejemplo de tales estudios.¹⁵

La química de coordinación del vanadio(III) se ha investigado mucho menos que la correspondiente del vanadio(IV) y el vanadio(V). Sin embargo, compuestos complejos de vanadio (III) pueden jugar un papel importante en la bioquímica de procesos redox. Además, hay organismos como las ascidias en las que el estado de oxidación principal del vanadio es +3. La preparación de vanadio(III) con aminoácidos es una tarea difícil; la dificultad se atribuye a la hidrólisis de vanadio(III) y su fácil oxidación a vanadio(IV) y vanadio(V).¹⁵

La interacción de vanadio con aminoácidos, proteínas y péptidos es además un tema de interés actual. Tanto el vanadio(III) como el vanadio(IV) forman compuestos que se encuentran en los organismos vivos tales como animales y plantas marinas.¹⁶ Hasta ahora, sólo unos pocos complejos de vanadio(III) con aminoácidos ácidos han sido estructuralmente caracterizados por difracción de rayos X.¹⁷

Muchos estudios han revelado que el cromo, manganeso, selenio, zinc, vanadio y sus iones muestran actividad antidiabética en experimentos con animales tanto in vitro e in vivo. Entre ellos, la actividad de los compuestos de vanadio contra la diabetes ha sido intensamente estudiada en los últimos años, siendo la fuente de la investigación fundamental sobre los compuestos de vanadio en los animales. También se ha informado, que sales de vanadio como $VOSO_4$ y $NaVO_3$ se administraron en pacientes diabéticos. Sin embargo, los compuestos de vanadio como presentan alta solubilidad en solución acuosa, tienen un bajo biodisponibilidad. Con el fin de mejorar tanto la *lipofilia* (afinidad para depositarse en tejidos grasos) y la *biodisponibilidad* (cantidad de fármaco suministrado que necesita ser suministrado para determinar su actividad en el tejido en el que actúa) de los compuestos de vanadio, se han preparado varios tipos de complejos de vanadio (IV) menos tóxicos

con diferentes estructuras de coordinación y evaluación con el fin de revelar por qué los compuestos de vanadio presentan actividad de *insulinomimética*. El modo de acción de compuestos de vanadio ha sido estudiado por muchos investigadores, y entre los datos importantes han reportado inhibición de la actividad de la proteína tirosina fosfatasa.¹⁸

Para complicar aún más el problema de entender las actividades de los oxometalates con la insulina, las vías de transducción de la señal celular aún no han podido ser dilucidadas. De tal manera que todavía se están buscando los pasos que faltan en las vías de señalización de la insulina.¹⁹

2.4. Química del vanadio(IV)

El catión V^{+4} no existe en medio acuoso y parece ser muy raro en estado sólido. Este importante estado de oxidación es el más estable bajo condiciones ordinarias. Así las disoluciones acuosas de V(III) son oxidadas por el aire a V(IV) y el V(V) es fácilmente reducido a V(IV) por agentes reductores suaves.²⁰

Los compuestos más importantes de vanadio(IV) son aquéllos que contienen la unidad VO, la cual puede persistir a través de una variedad de reacciones químicas. El ion oxovanadio (IV) $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ es azul y está presente en un gran número de sales y disoluciones acuosas.²¹ Posee una geometría de bipirámide tetragonal y pertenece al grupo puntual C_{4v} , donde el oxígeno del vanadio se encuentra a una menor distancia que las 5 moléculas de agua,^{2,4} **figura 2.**⁸

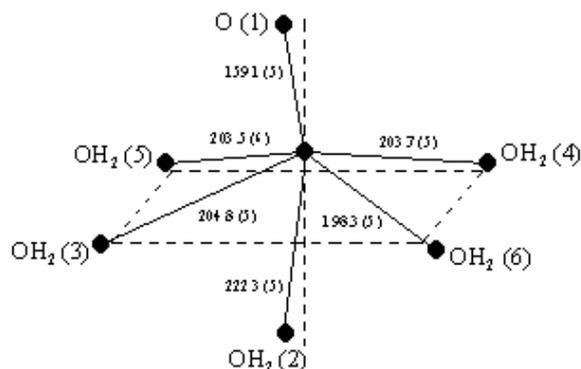


Figura 2. Estructura del ión $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ en la sal $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.⁴

Las disoluciones de VO^{2+} ($\text{pH} < 2$) se preparan fácilmente por reducción de disoluciones ácidas de vanadio(V) con SO_2 , SH_2 y HCl concentrado, así como por reducción a potencial controlado (680 mV vs. $\text{Pt}(\text{H}_2)$). Pero, el método más conveniente consiste en saturar de iones VO^{2+} una resina catiónica fuerte (Dowex-50) con una disolución de la sal comercial $\text{VOSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$, cuidadoso lavado con agua y extracción del V(IV) de la misma por elusión con una disolución del medio iónico deseado.²²

El ión VO^{2+} forma complejos con muchos ligandos que han sido estudiados por medio de medidas de $\text{emf}(H)$; espectrofotometría ($UV\text{-}Vis$); calorimetría (cal); resonancia paramagnética (EPR); espectrometría infrarroja (IR) entre otros métodos. Los complejos del ion VO^{2+} suelen ser especies muy estables, particularmente con ligandos que posean átomos donadores electronegativos, como F, O y N.^{ref} En general, tienen una geometría de pirámide cuadrada o bipiramidal, aunque se han encontrado complejos con geometría de bipirámide trigonal.¹

Casi todos estos complejos tienen el color azul marino peculiar del ion VO^{2+} y presentan otras propiedades físicas características, como EPR típicos, acoplamiento hiperfino del ^{51}V y bandas de IR en el intervalo 950 a 100 cm^{-1} , características del

enlace V=O, el cual es muy fuerte y tiene carácter parcialmente de triple enlace con la distancia V=O muy corta (1.55 – 1.68) Å. ²³

Cuando el ligando es polidentado como la EDTA, el ión VO^{2+} al igual que otros iones metálicos, forma complejos muchos más estables que con ligandos monodentados, debido al *efecto quelato*. ¹ El ión VO^{2+} es probablemente uno de los iones biatómicos y el sistema d^1 más estable conocido, ¹ ya que se ha demostrado que forma especies cuya estabilidad es superior a la de los complejos formados por otros iones de tamaño y simetría esférica similar, lo cual corresponde a su carga efectiva > 2 proveniente de la alta electronegatividad de la entidad $\text{V}=\text{O}$. Esto lo ha ubicado en la serie de Irving – Williams: $\text{Mn}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{VO}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, basándose en la estabilidad de los complejos formados con acetyl acetona, salicilaldehído, oxalato, EDTA, etc. ²⁴

El vanadio(IV) en disolución 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**. ^{2, 25, 26} 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 $\text{V}_{18}\text{O}_{42}^{12-}$ ²⁵ y $(\text{HV}_8\text{O}_{19})_n^{5n-32}$. ²⁷

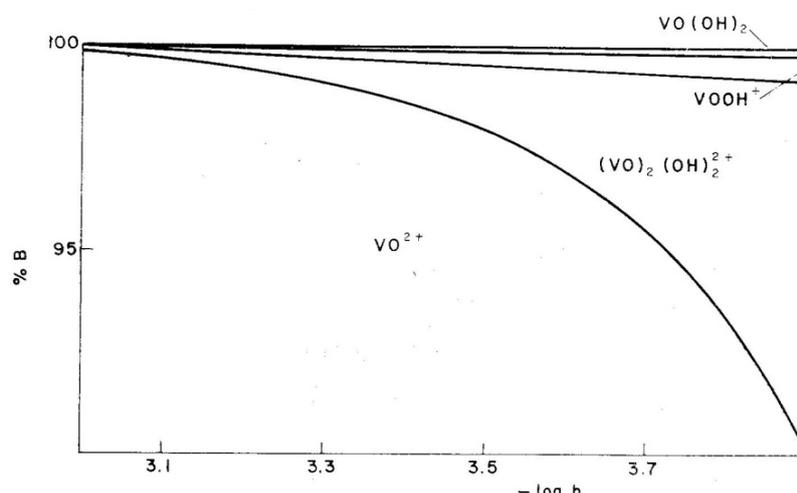


Figura 3. Diagrama de distribución de especies de la hidrólisis del vanadio(IV) (KCl 3.0 M, 25 °C).^{28, 29}

2.5. Aminoácidos, péptidos y proteínas

Las proteínas son las moléculas orgánicas más abundantes en las células. Se encuentran en todas las partes de los organismos vivos y constituyen la clase de compuestos biológicamente importantes de mayor diversidad. Las proteínas justifican la integridad estructural de ciertos organismos vivos. Los aminoácidos son las unidades de las que se componen los péptidos y proteínas. De la gran variedad de estructuras asequibles, sólo 20 aminoácidos son de importancia en las proteínas.³⁰

La característica común de todos los aminoácidos es la presencia de al menos un grupo amino y un grupo carboxilo. Tanto las interacciones intermoleculares como intramoleculares entre las funciones ácidas y básicas desempeñan un importante papel en las propiedades químicas de estos compuestos disfuncionales.³⁰

Los aminoácidos de los que se componen las proteínas son α - aminoácidos, es decir, su grupo amino se halla conectado al átomo de carbono- α de un grupo carboxílico, **figura 4.**³⁰

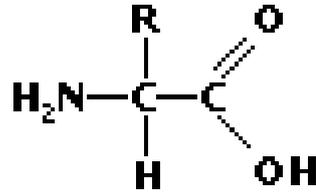


Figura 4. Estructura general de un α - aminoácido.³⁰

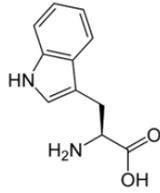
La sustitución de un átomo de hidrógeno en el carbono α por otros grupos conduce a una variedad de aminoácidos. Muchos poseen grupos hidrocarbonatos no polares en el carbono α , mientras que otros contienen grupos más polares. Algunos poseen incluso un grupo carboxilo o amino adicional.³⁰

Tabla 3. Estructuras y simbología de los α -aminoácidos. ³⁰

AMINOÁCIDO	SIMBOLO	ESTRUCTURA	AMINOÁCIDO	SIMBOLO	ESTRUCTURA
Ácido Aspártico	Asp	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$	Isoleucina ^e	Ile	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Ácido Glutámico	Glu	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$	Leucina ^e	Leu	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Alanina	Ala	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Lisina ^e	Lys	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
Arginina ^e	Arg	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ 2\text{HN} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Metionina ^e	Met	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Asparagina	Asn	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Prolina	Pro	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HN}-\text{C}-\text{H} \\ \\ 2\text{HC} \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$
Cisteína	Cys	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SH} \end{array}$	Serina	Ser	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Fenilalanina ^e	Phe	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Tirosina	Tyr	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
Glicina	Gly	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Treonina ^e	Thr	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{HC}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Glutamina	Gln	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Triptófano ^e	Trp	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Histidina ^e	His	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{HC}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{NH} \quad \text{NH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Valina ^e	Val	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$

^eAminoácido esencial

2.5.1 Triptófano



El triptófano (Trp), **figura 5**, es un aminoácido esencial en la nutrición humana. Es uno de los 20 aminoácidos incluidos en el código genético. Se clasifica entre los aminoácidos *apolares* también llamados *hidrofóbicos*.³¹

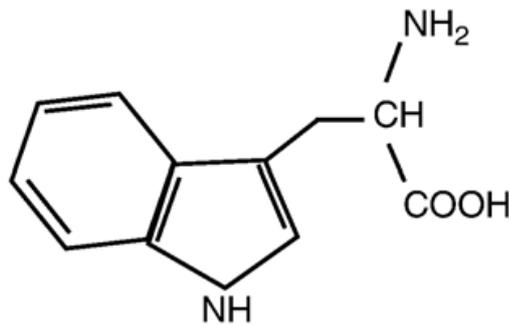


Figura 5. Estructura del triptófano.³¹

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 y los cacahuetes.³¹ Las personas, 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 un importante papel en las funciones biológicas, la mayoría de ellos asociados a las vías metabólicas. El triptófano es el precursor para la síntesis de la serotonina, un neurotransmisor importante asociado al estado de ánimo, la respuesta al 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 se convierte en serotonina. La relación entre el triptófano y serotonina suele ser considerado como el hecho involucrado en el efecto depresivo sobre el apetito en una dieta baja en triptófano.³¹

En las dietas de cerdos europeos, el triptófano es el cuarto aminoácido limitante para el crecimiento. Esto significa que cuando la oferta de triptófano es baja en comparación con los otros aminoácidos esenciales, limita la síntesis de proteínas y la acumulación de éstos y, por último, el ritmo de crecimiento de dicha especie animal. Adicionalmente, a la síntesis de serotonina, en los cerdos, el efecto de la deficiencia de triptófano en el crecimiento se asocia principalmente a una reducción del apetito y la alimentación.³¹ La base fisiológica de esta observación puede ser explicada por un fenómeno de desequilibrio detectado a nivel del cerebro que corresponde a las concentraciones desproporcionadas del aminoácido libre en el plasma. La competencia entre el triptófano y grandes cantidades de otros aminoácidos: valina, isoleucina, leucina, tirosina, fenilalanina y metionina, han sido ampliamente considerados ya que tanto el triptófano como estos otros aminoácidos comparten el mismo sistema de transporte, llevado a cabo en la barrera hematoencefálica.³⁰

2.5.2. Sistema H⁺- triptófano

Existe una extensa bibliografía acerca de la determinación de las constantes de acidez del triptófano, en diferentes medios iónicos y temperaturas; la **tabla 4** reúne un conjunto de valores de pK_a , obtenidos en KCl a diferentes temperaturas. Sólo han sido escogidos estos valores, porque ellos están relacionados con el medio iónico empleado en este trabajo.

Tabla 4. Valores de pK_a reportados en la bibliografía en medios iónico conteniendo KCl.

Medio iónico / Temperatura (°C)	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
KCl 0.1 M / 25		9.39	I. Batyaev (1972)
KCl 0.5 M / 25	2.37	9.381	E. Leporati (1986)
KCl 0.1 M / 25	2.40	9.34	L. Pettit (1984)
KCl 0.15 M / 20	2.40	9.20	N. Vlasova, N. Davideno (1982)
KCl 0.1 M / 25		9.4	E. Rogozina, D. Popov (1959)

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

2.5.2. Sistema H^+ - V(IV) - triptófano

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

3. FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1. Ley de acción de masas

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, 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 (p, q, r) involucradas, respectivamente.³⁷

3.2. Escala de actividades

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 o sea, 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.³⁷

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.³⁸

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.³⁷

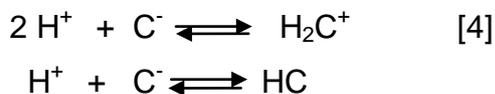
En consecuencia, en la ley de acción de masas (LAM) [2] se tiene que $\Phi_{pqr} = 1$ y análogamente al caso clásico de agua como disolvente, las constantes de equilibrio β_{pqr} pueden considerarse como constantes termodinámicas en el medio iónico elegido, por ejemplo, KCl 3,0 M y por tanto, la concentración en equilibrio de un determinado complejo (p, q, r) viene dada por la expresión [3].³⁸

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

3.3 Niveles de referencia

3.3.1 Sistema H^+ - triptófano

Para determinar las constantes de acidez β_{p01} de del triptófano, se empleó el esquema de reacciones [4].



3.3.2 Sistema H^+ - vanadio(IV) – triptófano

En el caso de las constantes de formación β_{pqr} de los complejos (p, q, r) del sistema H^+ - **vanadio(IV) – triptófano**, se empleó la siguiente reacción general [5].



3.4 Medidas de $emf(H)$

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 //.³⁸

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

Ahora bien, en disoluciones que sólo contengan ácido o base fuerte, se cumple el balance de H^+ [8],³⁹ donde H representa la concentración total de H^+ .

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

A $pH < 7$ se tiene que $h = H$ y la ecuación [8] 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

OBJETIVO GENERAL

Estudiar los sistemas H^+ - triptófano y H^+ - V(IV)- triptófano mediante medidas de fuerzas electromotrices, $emf(H)$, a 25 °C, utilizando como medio iónico inerte KCl 3.0 M y a 25 °C.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para llevar a cabo este objetivo se estudiará:

- En primer lugar, el sistema H^+ -triptófano con el fin de determinar las constantes de acidez pK_a de este ligando en las condiciones de trabajo.
- Y seguidamente, el sistema H^+ - vanadio(IV) - triptófano con el fin de determinar las constantes de estabilidad β_{pqr} de los complejos (p, q, r) formados.

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

5.1. Reactivos y disoluciones

Se utilizaron los siguientes reactivos:

- HCl ampolla Fixanal Riedel-deHaën 0.100 M.
- KOH ampolla Fixanal Riedel-deHaën 0.100 M.
- KCl Merck p.a.
- $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- Triptofano Merck p.a.
- N_2 libre de O_2 y CO_2
- Agua tridestilada

A partir de los cuales se prepararon las siguientes disoluciones:

- **{mi}** \equiv disolución de medio iónico 3.0 M; se preparó por pesada de KCl, dilución y aforo en atmósfera de N_2 .
- **{H}** \equiv disolución de K(H,Cl) 3.0 M; se preparó a partir de la ampolla de HCl y KCl, se aforó en atmósfera de N_2 y normalizó vs. la disolución **{OH}**.
- **{OH}** \equiv disolución de K(OH,Cl) 3.0 mM, igualmente por pesada de KCl y ampolla de KOH. Se aforó en atmósfera de N_2 y se normalizó vs. ftalato ácido de potasio.
- El vanadio(IV) se empleó por pesada de $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y del triptófano también por pesada del producto comercial seco a 110 °C.

5.2. Instrumentos de medida ³³

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.

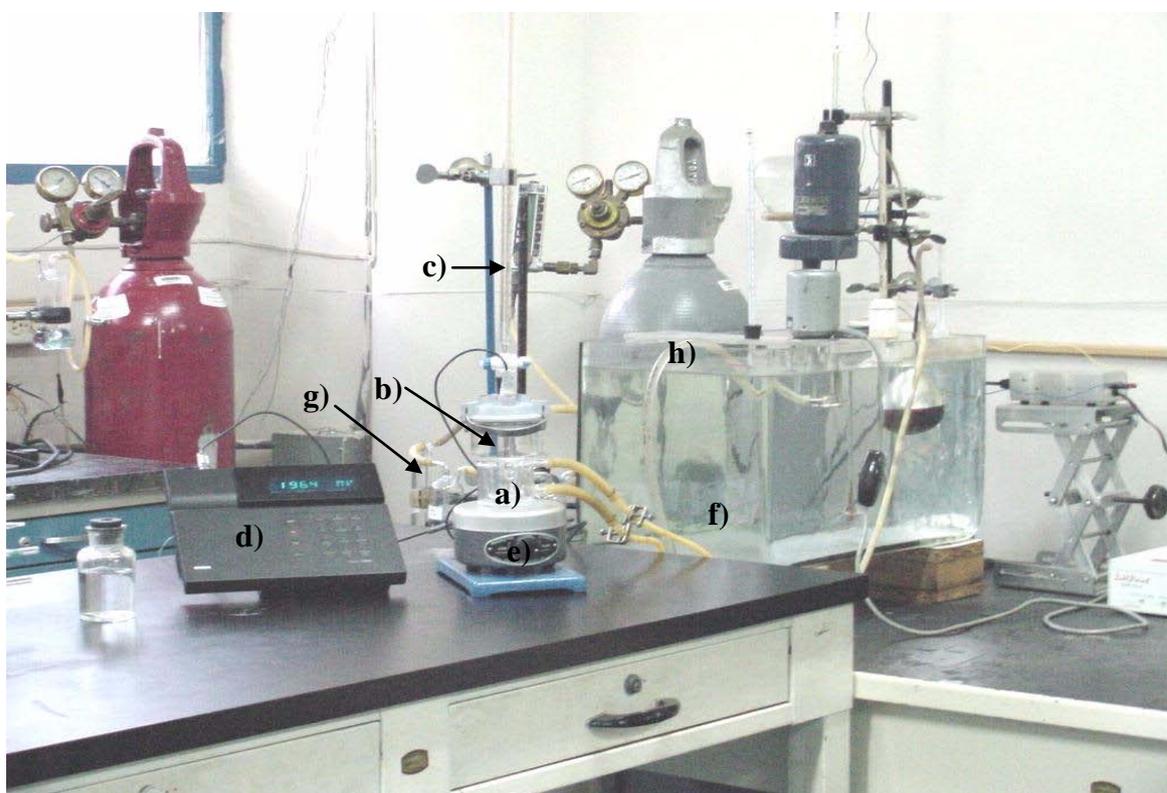


Figura 6. Equipo empleado en este trabajo. a) Celda de reacción, b) electrodo de vidrio con referencia interna, c) Bureta, d) pHmetro, e) Sistema de agitación, f) termostato de agua, g) frascos lavadores y h) bombona de N₂.³⁹

5.3. Procedimiento de medida

Las medidas de $emf(H)$ se llevaron a cabo valorando una disolución **S** contenida en el reactor, con una disolución **T** añadidas desde una bureta. Se utilizó

un reactor de vidrio Pyrex de paredes dobles **figura 6a**, termostatzado a 25.0 (1) °C, haciendo bombear agua desde un termostato a 25.0 (1) °C, **figura 6f**. El reactor está 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.

La disolución del reactor se mantuvo agitada magnéticamente (**figura 6e**) bajo atmósfera de N₂, libre de CO₂ y O₂ **figura 6h**, burbujeando el gas a través de una serie de frascos lavadores, **figura 6g** que contienen disoluciones de V(IV) 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 mantuvieron en un ambiente termostatzado a 25.0 (5) °C.

Se realizaron varios experimentos, cada uno de los cuales comprendió 2 etapas.

La *etapa 1* es una titulación ácido-base fuerte, que permitió determinar valores definitivos de los parámetros E_o y J de la pila [6]. Para el cual una alícuota de la disolución {H} fue valorada por adiciones sucesivas de la disolución {OH} hasta la neutralidad. Así se obtuvo el conjunto de datos [10].

$$(\mathbf{H}, E_o, J (v, E)_{np})_{ns} \quad [10]$$

ns = n° de experimentos, np = n° de puntos en cada experimento

Luego, sin sacar el electrodo del reactor, a fin de evitar cambios en los parámetros E_o y J , se llevó a cabo la *etapa 2*.³⁹

En el caso del sistema H⁺ - triptófano, la *etapa 2* se realizó añadiendo una cantidad pesada de ligando, junto con una alícuota de disolución {H} ó {OH} adicional, ya que la solubilidad del ligando impedía realizar las mediciones en este

rango de pH; posteriormente fue valorada la disolución resultante con adiciones sucesivas de la disolución $\{\text{OH}\}$ y $\{\text{H}\}$, según el caso, a fin de determinar así los valores de pK_a del triptófano.

Y en el caso del sistema $\text{H}^+ - \text{V(IV)} - \text{triptófano}$, la *etapa 2* se llevó a cabo agregando: una cantidad pesada de $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, que al disolverse se añadió una cantidad pesada del ligando junto con una alícuota adicional la disolución $\{\text{H}\}$ de acuerdo a la masa de éste, y al disolverse, se valoró desde una bureta con adiciones sucesivas de la disolución $\{\text{OH}\}$, hasta observar la presencia de algún precipitado, con la finalidad de determinar el modelo [11], es decir, la estequiometría (p, q, r) y las constantes de estabilidad β_{pqr} de las nk especies formadas.

$$(p, q, r, \beta_{pqr})_{nk} \quad [11]$$

De este modo se obtuvo el conjunto de datos [12].

$$[\text{H}, \text{B}, \text{C}, E_o, J, (v, E)_{np}]_{ns} \quad [12]$$

siendo **B** y **C** las concentraciones totales (análíticas) de vanadio(IV) y triptófano, respectivamente. Se estudiaron las relaciones ligando:metal $R = 4$ y 6 .

5.4. Tratamiento de los datos

Los datos experimentales $[\text{H}, \text{B}, \text{C}, E_o, J, (v, E)_{np}]_{ns}$ fueron tratados utilizando el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.³⁹

En la *etapa 1* se minimizó la función [13] para obtener los valores definitivos de E_o y J de la pila [6].

$$U_1 = \sum (h - \mathbf{H})^2 \quad [13]$$

Los datos de la *etapa 2* se analizaron minimizando la funciones [14] - [17]

$$U_2 = \sum (\theta_C - \theta_C^*)^2 \quad [14]$$

$$U_3 = \sum (\theta_B - \theta_B^*)^2 \quad [15]$$

$$U_4 = \sum (\theta_{Bf} - \theta_{Bf}^*)^2 \quad [16]$$

$$U_5 = \sum (\theta_{Cf} - \theta_{Cf}^*)^2 \quad [17]$$

donde θ_B y θ_C , representan el n^o medio de iones H⁺ asociados por mol de metal y ligando, ecuaciones [18] y [19], respectivamente y θ_C^* y θ_B^* el correspondiente valor calculado de acuerdo al modelo $(p, q, r)_{nk}$ de nk especies formado más probable.

$$\theta_C = (\mathbf{H} - h) / \mathbf{C} \quad [18]$$

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

Estos datos también fueron analizados con el programa LETAGROP/FONDO.

⁴⁰ Este tipo de análisis se desarrollo para estudiar sistemas donde se formen complejos débiles. El mismo consiste en separar las contribuciones de reacciones conocidas que ocurren en el sistema y que consumen o liberan protones como, por ejemplo, las reacciones ácido-base del ligando y las reacciones de hidrólisis del ion metálico estudiado y así minimizar las funciones de formación reducidas [20] y [21].

$$\theta_{Cf} = (\mathbf{H} - h - (\sum_p C_{p01} + \sum_p C_{p0q})) / (\mathbf{C} - \sum C_{p01}) \quad [20]$$

$$\theta_{Bf} = (\mathbf{H} - h - (\sum_p C_{p01} + \sum_p C_{p0q})) / (\mathbf{B} - \sum C_{p01}) \quad [21]$$

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Determinación de los parámetros de E_0 y J

Por medio del método de Gran ⁴¹ se procedió a determinar un valor preliminar del parámetro E_0 de la pila [6], trazando la Función de Gran vs. v mL de la ecuación [22] y suponiendo despreciable el parámetro J de la misma.

$$Y = [(v_0 + v)10^{(E - J)/59.16}] = 10^{E_0/59.16} (v_0 H_S - H_T v) \quad [22]$$

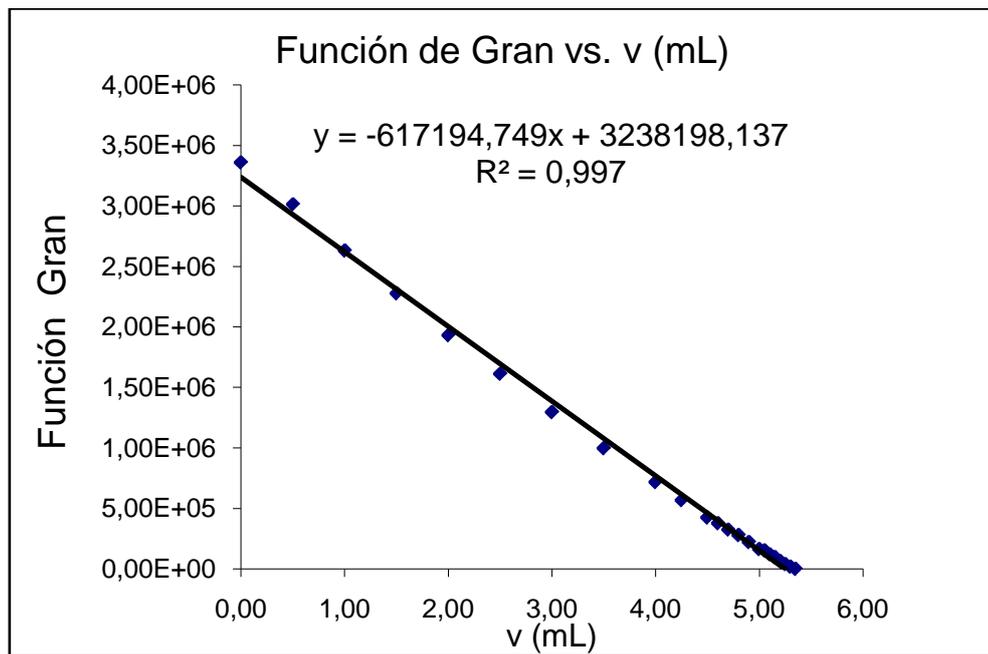


Figura 7. Método de Gran. ⁴¹

S: $v_0 = 4.97$ ml de disolución {H} $H_S = 0.01005$ M + 4.97 mL de disolución {mi}

T: v mL de disolución {OH} $H_T = -0.0094$ M

$J = 0$

Pendiente = -617194.8, Ordenada en el origen = 3238198.1

$v_{eq} = 5.35$ mL, $E_0 = 385.6$ mV

Una vez determinado este valor preliminar de E_o , se procedió a refinarlo y calcular además el valor de J , en este caso $E_o = 381.1$ mV y $J = 0.65$ mV / M, respectivamente, minimizando la función [13] mediante de LETAGROP.

6.2 Sistema H^+ - triptófano

En la **figura 8** se representan los datos experimentales para el sistema H^+ -triptófano ($n_s = 6$ experimentos, $n_p = 268$ puntos) en términos de $\theta_C(\log h)$ y la **tabla 5** contiene los resultados de su tratamiento por LETAGROP, minimizando la función [14]; muestra los valores de pK_a de las especies $[H_2C]^+$ y HC. Comparando con la **tabla 4**, se observa que ambos pK_a en KCl 3.0 M y 25 °C, tienen valores más grandes que en medios iónicos más diluidos.

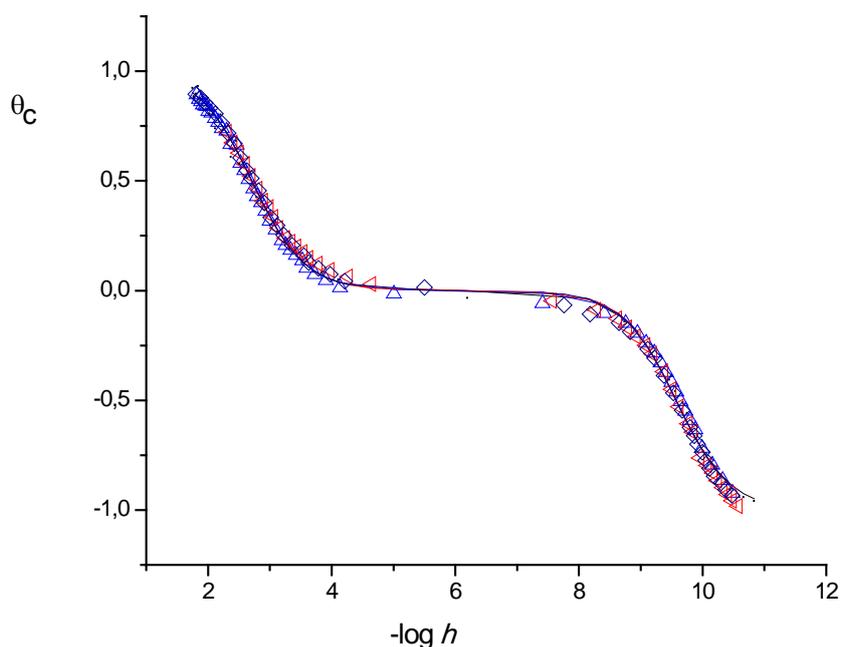


Figura 8. Datos θ_C vs $(-\log h)$ del sistema H^+ - triptófano (KCl 3. M, 25 °C).

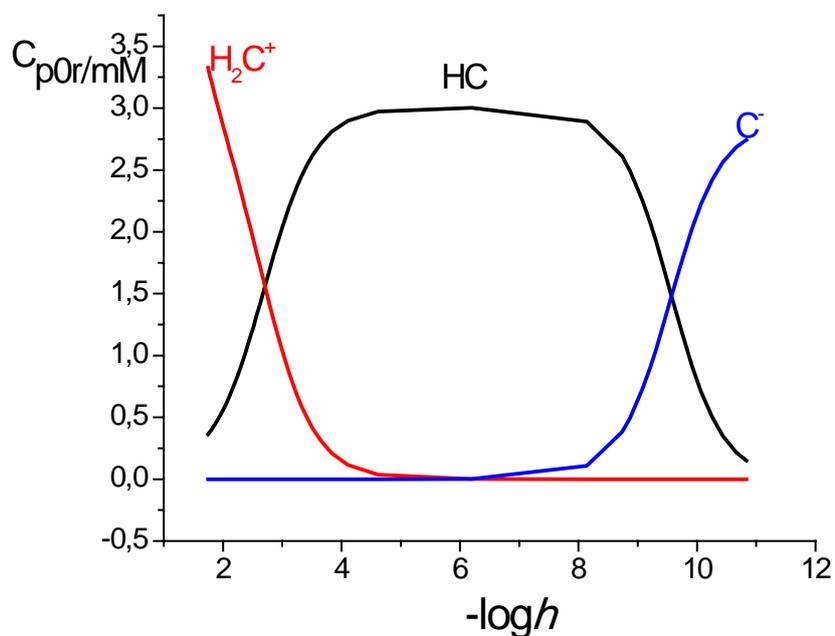


Figura 9. Diagrama de distribución de especies de HC en función del pH (KCl 3. M, 25 °C).

Tabla 5. Constantes de acidez (pK_a) del sistema H^+ - triptófano (KCl 3.0 M, 25 °C).

Especies	pK_a
$[H_2C]^+$	2.71(2)
HC	9.57(2)
$\sigma(\theta_c)$	0.020

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 5**.

Se observa un buen ajuste de los datos experimentales con el modelo teórico formado por las especies $[H_2C]^+$, HC y $[C]^-$.

Asimismo, en la **figura 9** está representado el diagrama de distribución de especies que se explica por si mismo: En un amplio intervalo de pH predomina la especie HC y en las zonas ácida y básica dominan las especies $[H_2C]^+$ y $[C]^-$, respectivamente.

5.3. Sistema H^+ - vanadio(IV) – triptófano

La **tabla 6** reúnen los detalles de las condiciones experimentales empleadas en el estudio del sistema H^+ - vanadio(IV) – triptófano (HC).

Tabla 6. Condiciones experimentales empleadas en el estudio del sistema H^+ -V(IV)– triptófano (KCl 3.0 M, 25 °C) .

ns	np	S	T	B / mM	<i>R</i>	<i>pH</i>
3	78	VO^{2+} - HC	OH^-	5	4	1.5 – 4.5
3	81	VO^{2+} - HC	OH^-	5	6	1.5 - 4.5

ns = n° de experimentos

np = n° puntos para cada experimento

S = disolución en el reactor

T = disolución titulante

R = relación ligando:metal

Las **figuras 10 - 12** presentan los datos experimentales en términos de las funciones de formación $\theta_B(\log h)$, $\theta_{Bf}(\log h)$, $\theta_C(\log h)$, $\theta_{Cf}(\log h)$, respectivamente. Como es usual los puntos representan los datos y las curvas de trazo continuo el modelo teórico de las especies formadas según el esquema de reacción [5].

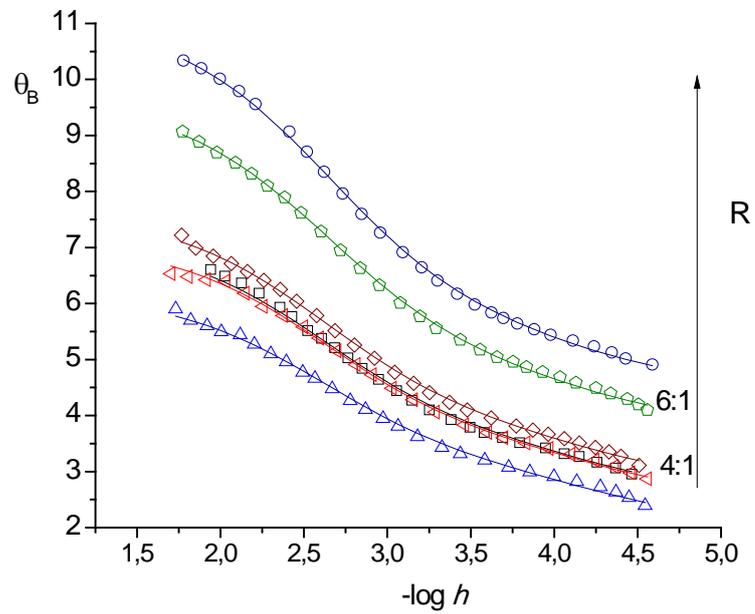


Figura 10. Datos $\theta_B(\log h)$ para sistema H^+ - vanadio(IV)– triptófano (KCl 3.0 M, 25 °C).

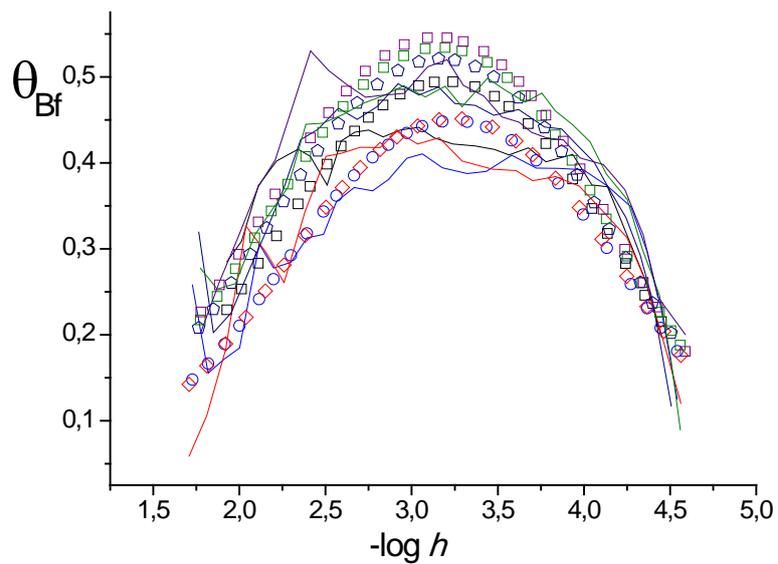


Figura 11. Datos $\theta_{Bf}(\log h)$ para sistema H^+ - vanadio(IV) – triptófano (KCl 3.0 M, 25 °C)

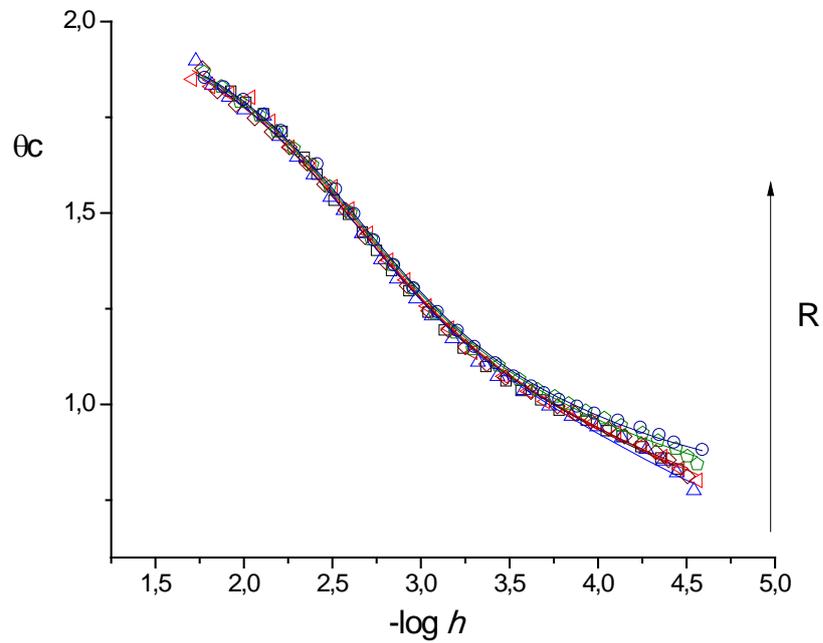


Figura 12. Datos $\theta_c(\log h)$ para sistema H^+ - vanadio(V) – triptófano (KCl 3.0 M, 25 °C).

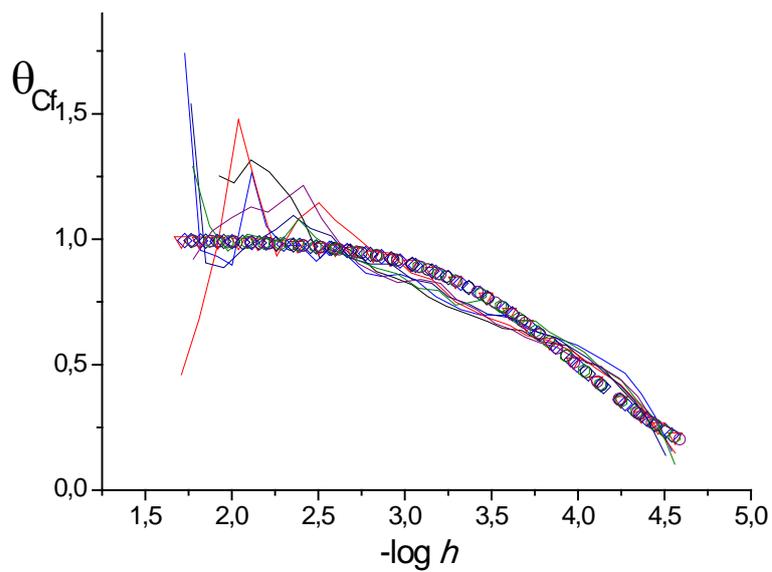


Figura 13. Datos $\theta_{cf}(\log h)$ para sistema H^+ - vanadio(V) – triptófano (KCl 3.0 M, 25 °C).

Con respecto a las **figuras 10 y 12**, las diferencias notables se deben netamente a un factor algebraico proveniente de las ecuaciones que rigen a θ_C y θ_B , [18] y [19] respectivamente. Ya que la concentración del ión metálico disminuye tanto por la formación de complejos como por efecto de dilución. Mientras que la concentración del ligando HC, no sufre una disminución tan dramática al encontrarse en mayor proporción, de allí que para todas las relaciones R , θ_C es muy similar.

La **tabla 7** muestra el modelo de especies propuesto con sus respectivos valores de $\log \beta_{pqr}$.

Tabla 7. Constantes de equilibrio de ($\log \beta_{pqr}$) de los complejos (p, q, r) del sistema H^+ - V(IV) – triptófano (KCl 3.0 M, 25 °C).

Especies	p,q,r	$\log \beta_{pqr}$	$\log \beta_{pqr}$	$\log \beta_{pqr}$	$\log \beta_{pqr}$
$[HVOC]^{2+}$	111	11.74(4)	11.73(4)	11.75(5)	11.73(4)
$[VOC]^+$	011	7.75(4)	7.75(3)	7.75(7)	7.74(3)
	$\sigma(\theta_B)$	0.049			
	$\sigma(\theta_C)$		0.011		
	$\sigma(\theta_{Bf})$			0.130	
	$\sigma(\theta_{Cf})$				0.043

Para finalizar, a continuación se muestran los diagramas de distribución de especies para las relaciones experimentalmente trabajadas.

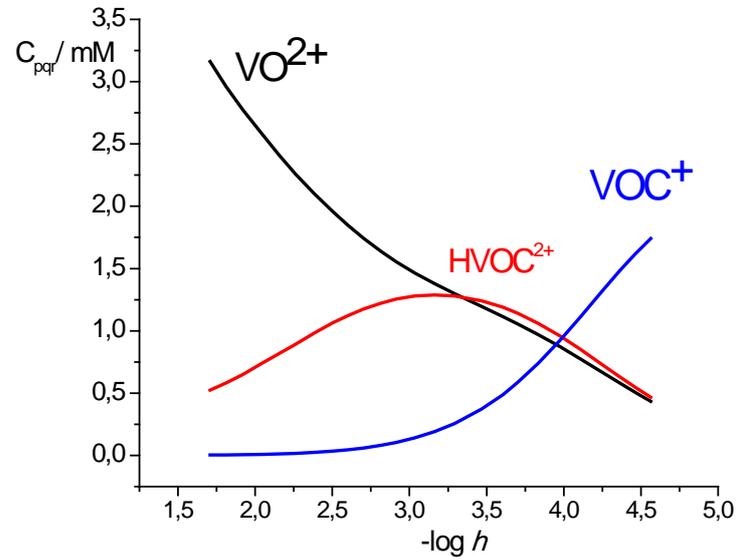


Figura 14. Diagrama de distribución de especies en función del pH para $R = 4$.

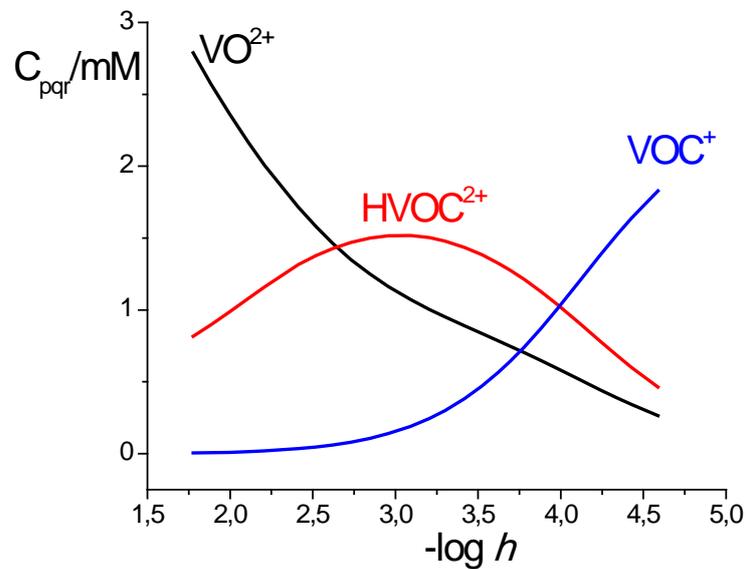


Figura 15. Diagrama de distribución de especies en función del pH para $R = 6$.

Se puede observar que la especie $[HVOC]^{2+}$ abunda en el intervalo $2 \leq pH \leq 4$ y el complejo $[VOC]^+$ predomina a $pH > 4$. En las condiciones experimentales en las cuales se trabajó (KCl 3.0 M, 25 °C) son especies muy débiles.

A modo comparativo la **tabla 8** reúne las constantes de estabilidad β_{pqr} de los complejos formados en varios sistemas $H^+ - V(IV)$ – aminoácidos con diferentes sustituyentes en el carbono α cercano al grupo carboxilo.

Tabla 8. Constantes de estabilidad β_{pqr} de los complejos formados en varios sistemas $H^+ - V(IV)$ – aminoácidos de diferente estructura.

Especies	(p,q,r)	Log β_{pqr} glicina	Log β_{pqr} fenilalanina	Log β_{pqr} triptófano
$[H_2VOC]^{3+}$	2,1,1	4.21 (4)		
$[HVOC]^{2+}$	1,1,1	1.60 (5)	11.49 (5)	11.73(4)
$[VOC]^+$	0,1,1	-2.9 (2)	7.4 (2)	7.74(3)
OHVOC	-1,1,1	-8.7 (> -7.7)		
$[H_3VOC_2]^{3+}$	3,1,2	5.8 (1)		
$[H_2VOC_2]^{2+}$	2,1,2	3.53 (3)		
$[HVOC_2]^+$	1,1,2	-1.2 (1)		
VOC_2	0,1,2	-6.3 (2)		
$\sigma(\theta_c)$		0.010	0.019	0.010
Referencias		42	43	Este trabajo

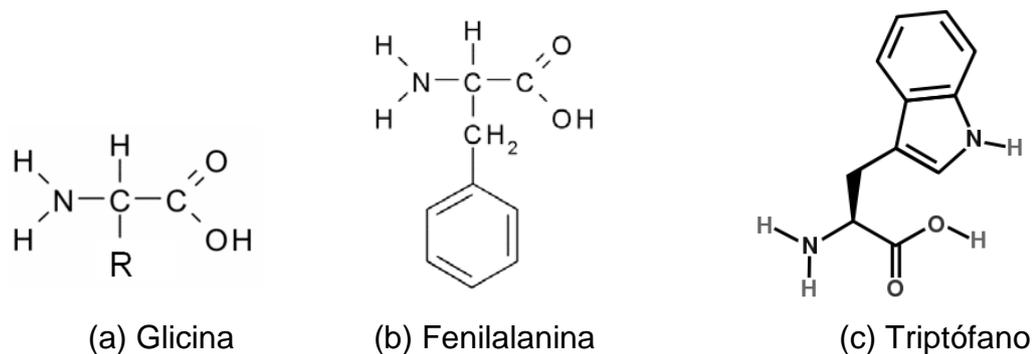


Figura 16. Estructura de los ligandos glicina, fenilalanina y triptófano.

Las **figuras 17 y 18** muestran la probable estructura de los complejos $[\text{HVOC}]^{2+}$ y $[\text{VOC}]^+$ formados entre vanadio(IV) y triptófano.

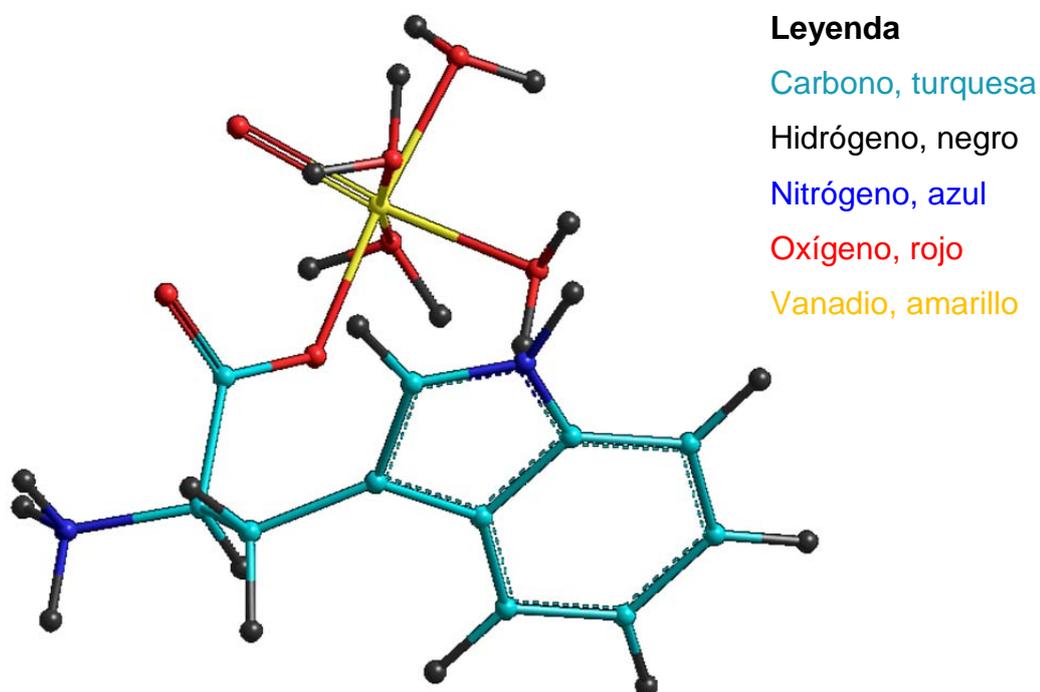


Figura 17. Estructura del complejo $[\text{HVOC}]^{2+}$.

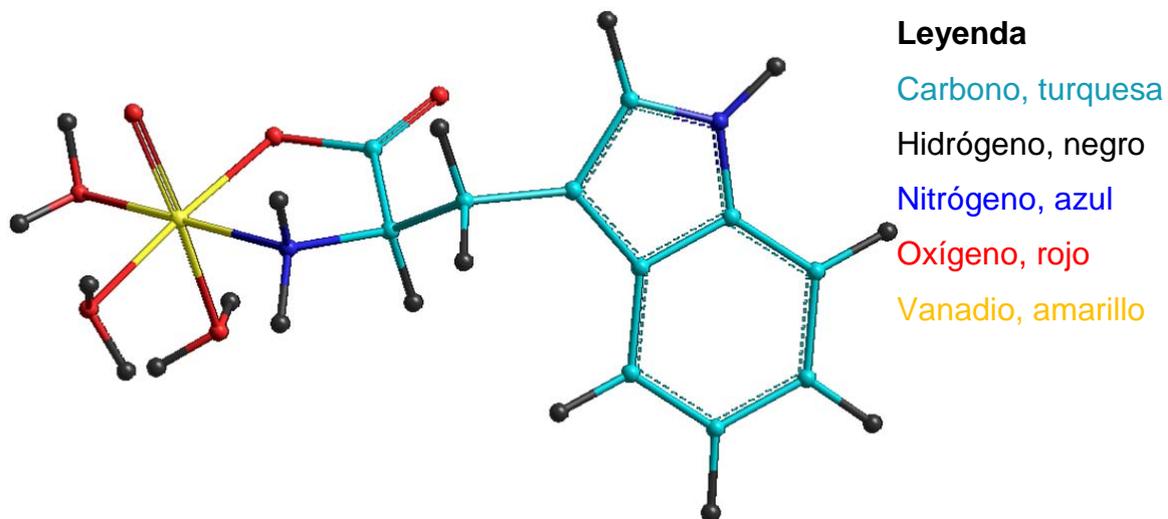


Figura 18. Estructura del complejo $[VOC]^+$.

6. CONCLUSIONES

- Se determinaron las constantes de acidez del triptófano mediante medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$, utilizando como medio iónico KCl 3.0 M y a 25 °C. El análisis de los datos se realizó mediante el programa de mínimos cuadrados LETAGROP y se obtuvieron los siguientes valores de pK_a

Especies	pK_a
H ₂ C ⁺	2.71(2)
HC	9.57(2)
$\sigma(\theta_c)$	0.02

- También por medio de LETAGROP se determinaron las constantes de estabilidad de los complejos [HVOC]²⁺ y [VOC]⁺ formados en el sistema H⁺-V(IV) – triptófano (KCl 3.0 M, 25 °C), cuyos valores son los siguientes:

Especies	β_{pqr}
[HVOC] ²⁺	10 ^{11.73(4)}
[VOC] ⁺	10 ^{7.74(3)}
$\sigma(\theta_c)$	0.010

1. F. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th. Edition, Interscience Pub. (1988).
2. Ch. Baes, R. Mesmer, *The Hydrolysis of cations*, Jhon Willey & Sons, Nueva York (1976), p. 199.
3. M. Peña. *Estudio de los complejos de vanadio(V) y el ácido aspártico mediante medidas de fuerzas electromotrices (KCl 3.0 m, 25°C)*. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ciencias. UCV (2009).
4. M.L. Araujo, *Termoquímica del Vanadio(V) en Solución*, TD, Facultad de Ciencias, UCV (1991).
5. L. V. Boas, J. C. Pessoa, *Vanadium*, en G. Wilkinson (Ed.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 3 (1987), p. 487.
6. R. Wilkins, *The study of kinetics and mechanism of reactions of transition metal complexes*, Boston (1974).
7. J. Matos, *Complejos de Vanadio(IV) y aminoácidos. Sistema VO²⁺ - valina (KCl 3.0 M, 25 °C)* TEG, Fac. Ciencias, UCV. (2008).
8. P. Williams, E.J. Baran, *J.f Inorg. Biochem*, 102, 1195 (2008)
9. E.J. Baran, *J. Inorg. Biochem.*, 80, 1 (2000).
10. G Boden, X. Chen, J. Ruiz, *Metabolism*. 45, 1130 -1135 (1996).

11. M. Halberstam, N. Cohen, P. Shlimovich, *Diabetes*, 45, 659 (1996).
12. J.P., Fawcett, S.J. Farquhar, R.J. Walke, *Int. J. Sport Nutr.*, 6, 382 – 390 (1996).
13. R. Amano, S. Enomoto, M. Nobuta, *J. Trace Elem. Med. Biol.*, 10, 145 – 148 (1996).
14. Nathalie Le Floc'h, Bernard Seve, *Livestock Science*, 112, 23 (2007).
15. K. Bukietyn´ska, H. Podsiadly, Z. Karwecka, *J. of Inorg. Biochemistry* 94, 317–325 (2003).
16. H. Podsiadly, Z. Karwecka, *Polyhedron*, 28, 1568 (2009).
17. K. Kawabe, Y. Yoshikawa, Y. Adachi, H. Sakurai, *Life Sciences*, 78, 2860 (2006).
18. D.C. Crans, L. Yang, *Coordination Chemistry Reviews*, 237, 13 (2003).
19. D. Rehder, *Bioinorganic Vanadium Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd Inglaterra, (2008).
20. C. Ballhausen y H. Gray, *Inorg. Chem.* 1, 111 (1962).
21. S. Mateo y F. Brito, *An. Fís. Quím. (Madrid)*, 64B, 115 (1968).
22. D. Richens, C. Chem, *The Chemistry of Aqua Ions*, John Willey & Sons, Toronto (1976), p. 235.
23. J. M. Goncalves, *Termodinámica del Sistema Vanadio (IV) - acetilacetona (KCl*

- 3.0 M, 25 °C), TEG, Facultad de Ciencias, UCV (1973).
24. C. Martell y M. Calvin, *Chemistry of Metal Chelate Compounds*, Prentice Hall, Nueva York p. 134. (1952).
25. F. Brito, J. Ascanio y M. Franceschetto, *An. Fis. Quim.* (Madrid), 70, 465 (1974).
26. C. Miralles, *Contribución al Estudio de los Vanadatos en Medio Alcalino*, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (1968).
27. E. Patiño, *Estudio de los complejos de Vanadio(IV) y treonina por medio de medidas de emf(H) (KCl 3.0 M, 25 °C)* TEG, Fac. Ciencias, UCV. (2009).
28. S. Mateo y F. Brito, *An. Fis. Quim.* (Madrid), 68, 37 (1972).
29. P. Stanley, *Química Orgánica*. 4ta Edición. Mc Graw- Hill. (1988) pg. 823.
30. N. Le Floc'h, B. Seve, *Livestock Science*, 112, 23 (2007).
31. A. Serretti, F. Bennedetti, *Progress in Neuro-Psychopharmacology & Biological Psychiatry* 1074 (2005).
32. I. Batyaev, R. Fogileva, *Zhur. Neorg. Khim.*, 17, 391 (1972).
33. E. Leporatti, *Acta Chem. Scand*, 13, 197 (1986).
34. Pettit, *Inorg. Chem.* 5, 232 (1984).
35. N. Vlasova, N. Dvideno *An. Fis. Quim.* (1982).

36. E. Rogozina, D. Popov (1959)
37. L.G. Sillén, Master Variables and Activity Scales, en *Advances in Inorganic Chemistry Series*, **65**(3), 45 (1967).
38. D. Richens y C. Chem., *The Chemistry of Aqua Ions*, John Willey & Sons, Toronto (1976), p. 235.
39. N. Ingri y F. Brito. *Acta Chem. Scand*, 13, 197 (1959).
40. L.G. Sillén y O. Warquist. *Arkiv. Kemi*, 31, 315 (1962).
41. G. Gran, *Analyst*, 77, 661(1952).
42. Estudio de los complejos de Vanadio (IV) y Glicina por medio de medidas de emf (H) (KCl 3.0 M, 25 °C). Jelitze Quevedo Mora (2006).
43. Estudio de los complejos de vanadio (IV) y fenilalanina por medio de medidas de emf (H) a 25 °C y en KCl 3.0 M como medio iónico Jorge Molina Zerpa (2006).

Apéndice 1. Tablas de datos para el sistema H^+ - triptófano.
Experimento 1

Condiciones de reacción

$H_S = 0.02139 \text{ M}$
$H_T = -0.094 \text{ M}$
$C_S = 0.00369 \text{ M}$
$V_0 = 23.212 \text{ mL}$
$E_0 = 382.44 \text{ mV}$
$J = 0.95$

Vol {OH}mL	E (mV)	pH	θ_c	θ_c^*	Error = $\theta_c - \theta_c^*$
0.00	278.9	1.746	0.9236	0.9017	-0.0219
0.20	277.7	1.767	0.8854	0.8974	0.0121
0.30	277.0	1.778	0.8816	0.8949	0.0133
0.45	275.8	1.799	0.8974	0.8905	-0.0070
0.70	273.6	1.835	0.9325	0.8820	-0.0505
1.00	271.5	1.870	0.8765	0.8733	-0.0032
1.30	268.9	1.914	0.8712	0.8616	-0.0096
1.50	267.0	1.947	0.8737	0.8526	-0.0212
1.75	264.9	1.982	0.8251	0.8420	0.0169
2.00	262.4	2.024	0.8048	0.8286	0.0239
2.25	259.5	2.073	0.8028	0.8120	0.0091
2.50	257.0	2.116	0.7389	0.7967	0.0577
2.65	254.4	2.160	0.7836	0.7798	-0.0038
2.80	251.9	2.202	0.8019	0.7626	-0.0393
3.00	249.6	2.241	0.7324	0.7460	0.0137
3.25	245.9	2.303	0.6793	0.7178	0.0385
3.50	242.0	2.369	0.6090	0.6861	0.0771
3.65	236.8	2.457	0.6825	0.6409	-0.0415
3.85	233.8	2.508	0.5764	0.6136	0.0372
3.95	230.4	2.565	0.5851	0.5818	-0.0033
4.10	227.1	2.621	0.5203	0.5503	0.0300
4.25	222.1	2.706	0.4872	0.5018	0.0146
4.40	217.4	2.785	0.4253	0.4562	0.0309
4.50	212.7	2.864	0.4024	0.4113	0.0089
4.65	205.3	2.990	0.3466	0.3437	-0.0029
4.80	197.4	3.123	0.2689	0.2780	0.0092
4.90	190.2	3.245	0.2187	0.2254	0.0067
4.95	185.9	3.318	0.1923	0.1975	0.0052

Continuación

Vol {OH}mL	E (mV)	pH	θ_c	θ_c^*	Error = $\theta_c - \theta_c^*$
5.00	179.6	3.424	0.1716	0.1615	-0.0101
5.05	173.8	3.522	0.1416	0.1332	-0.0084
5.10	165.9	3.656	0.1129	0.1015	-0.0114
5.15	155.3	3.835	0.0826	0.0696	-0.0130
5.20	139.2	4.107	0.0503	0.0384	-0.0118
5.25	109.2	4.614	0.0132	0.0123	-0.0010
5.30	15.7	6.195	-0.0338	-0.0001	0.0337
5.35	-99.3	8.139	-0.0879	-0.0357	0.0522
5.40	-134.6	8.735	-0.1411	-0.1275	0.0136
5.45	-142.4	8.867	-0.1952	-0.1653	0.0299
5.50	-154.9	9.079	-0.2482	-0.2437	0.0045
5.55	-163.2	9.219	-0.3012	-0.3080	-0.0067
5.60	-168.6	9.310	-0.3545	-0.3545	0.0001
5.65	-177.5	9.461	-0.4060	-0.4371	-0.0311
5.70	-183.3	9.559	-0.4579	-0.4932	-0.0353
5.75	-190.3	9.677	-0.5081	-0.5610	-0.0529
5.80	-194.3	9.745	-0.5597	-0.5989	-0.0392
5.90	-204.3	9.914	-0.6586	-0.6879	-0.0293
6.00	-213.6	10.071	-0.7536	-0.7599	-0.0063
6.10	-224.4	10.254	-0.8379	-0.8282	0.0097
6.20	-235.2	10.436	-0.9088	-0.8801	0.0287
6.30	-248.5	10.661	-0.9416	-0.9249	0.0167
6.40	-258.6	10.832	-0.9592	-0.9480	0.0111

Experimento 2

Condiciones de reacción

$H_S = 0.02139 \text{ M}$
$H_T = -0.094 \text{ M}$
$C_s = 0.00438 \text{ M}$
$V_0 = 23.212 \text{ mL}$
$E_0 = 380.35 \text{ mV}$
$J = 0.90$

Vol {OH}mL	E (mV)	pH	θ_c	θ_c^*	Error = $\theta_c - \theta_c^*$
0.40	274.7	1.818	0.8937	0.8861	-0.0076
0.70	272.4	1.856	0.8726	0.8769	0.0043
0.95	270.3	1.891	0.8629	0.8680	0.0051
1.15	268.6	1.919	0.8470	0.8603	0.0133
1.35	266.7	1.951	0.8429	0.8513	0.0084
1.50	265.2	1.976	0.8401	0.8439	0.0038
1.70	263.3	2.008	0.8168	0.8340	0.0172
1.95	260.5	2.054	0.8099	0.8186	0.0087
2.25	257.0	2.113	0.7852	0.7977	0.0124
2.50	253.7	2.168	0.7682	0.7763	0.0081
2.75	250.2	2.227	0.7395	0.7520	0.0125
3.00	245.9	2.299	0.7280	0.7197	-0.0083
3.25	242.0	2.365	0.6676	0.6883	0.0207
3.50	235.9	2.467	0.6646	0.6355	-0.0292
3.70	232.6	2.523	0.5814	0.6053	0.0240
3.85	228.8	2.587	0.5477	0.5696	0.0219
4.00	224.7	2.656	0.5071	0.5303	0.0231
4.15	220.0	2.735	0.4643	0.4847	0.0204
4.25	216.7	2.791	0.4298	0.4528	0.0230
4.35	212.4	2.863	0.4027	0.4122	0.0096
4.45	208.4	2.930	0.3627	0.3751	0.0124
4.55	204.2	3.001	0.3174	0.3376	0.0202
4.65	198.5	3.098	0.2783	0.2899	0.0116
4.75	192.9	3.192	0.2281	0.2472	0.0191
4.80	189.0	3.258	0.2064	0.2200	0.0136
4.85	184.3	3.338	0.1854	0.1902	0.0048
4.90	179.3	3.422	0.1614	0.1620	0.0006
4.95	173.3	3.524	0.1368	0.1328	-0.0040
5.00	169.2	3.593	0.1027	0.1154	0.0127
5.05	161.4	3.725	0.0749	0.0879	0.0130

Continuación

Vol {OH}mL	E (mV)	pH	θ_c	θ_c^*	Error = $\theta_c - \theta_c^*$
5.10	150.7	3.906	0.0465	0.0597	0.0133
5.15	137.1	4.136	0.0144	0.0361	0.0216
5.20	85.6	5.006	-0.0142	0.0050	0.0191
5.25	-56.6	7.410	-0.0576	-0.0068	0.0507
5.30	-115.6	8.408	-0.1030	-0.0643	0.0387
5.35	-136.3	8.757	-0.1482	-0.1333	0.0149
5.40	-147.5	8.947	-0.1933	-0.1921	0.0012
5.45	-155.8	9.087	-0.2384	-0.2473	-0.0089
5.50	-163.7	9.221	-0.2831	-0.3088	-0.0257
5.55	-169.7	9.322	-0.3279	-0.3607	-0.0329
5.60	-175.0	9.412	-0.3725	-0.4095	-0.0371
5.65	-180.2	9.500	-0.4167	-0.4592	-0.0425
5.70	-184.7	9.576	-0.4608	-0.5029	-0.0421
5.75	-188.7	9.643	-0.5049	-0.5418	-0.0369
5.80	-193.3	9.721	-0.5481	-0.5858	-0.0376
5.85	-197.6	9.794	-0.5910	-0.6257	-0.0347
5.90	-202.9	9.883	-0.6323	-0.6726	-0.0403
6.00	-209.3	9.992	-0.7173	-0.7250	-0.0077
6.10	-219.1	10.157	-0.7938	-0.7942	-0.0004
6.20	-228.9	10.323	-0.8630	-0.8497	0.0133
6.30	-238.4	10.483	-0.9224	-0.8911	0.0313

Experimento 3

Condiciones de reacción

$H_S = -0.0171M$
$H_T = 0.1005 M$
$C_s = 0.00547 M$
$V_0 = 22.294 mL$
$E_0 = 380.71 mV$
$J = 0.90$

Vol {H}mL	E (mV)	pH	θ_c	θ_c^*	Error = $\theta_c - \theta_c^*$
2.45	-244.2	10.566	-0.9826	-0.9082	0.0744
2.50	-238.9	10.476	-0.9581	-0.8895	0.0686
2.55	-234.2	10.397	-0.9292	-0.8702	0.0590
2.60	-229.9	10.324	-0.8975	-0.8501	0.0474
2.65	-224.7	10.236	-0.8659	-0.8224	0.0435
2.70	-220.5	10.165	-0.8312	-0.7973	0.0339
2.75	-214.8	10.069	-0.7973	-0.7591	0.0382
2.80	-207.8	9.951	-0.7632	-0.7058	0.0573
2.95	-200.9	9.834	-0.6453	-0.6472	-0.0019
3.00	-196.6	9.761	-0.6068	-0.6081	-0.0012
3.10	-188.0	9.616	-0.5289	-0.5261	0.0028
3.20	-181.1	9.499	-0.4493	-0.4591	-0.0098
3.30	-173.1	9.364	-0.3694	-0.3833	-0.0139
3.40	-162.6	9.187	-0.2893	-0.2923	-0.0030
3.45	-156.3	9.080	-0.2492	-0.2443	0.0049
3.50	-147.0	8.923	-0.2091	-0.1837	0.0254
3.55	-138.6	8.781	-0.1687	-0.1396	0.0290
3.60	-128.9	8.617	-0.1281	-0.1001	0.0280
3.65	-108.8	8.277	-0.0877	-0.0484	0.0393
3.70	-66.7	7.565	-0.0471	-0.0098	0.0373
3.80	106.3	4.641	0.0299	0.0115	-0.0184
3.85	128.6	4.264	0.0641	0.0271	-0.0370
3.90	146.3	3.965	0.0935	0.0525	-0.0410
3.95	157.6	3.774	0.1216	0.0793	-0.0423
4.00	166.4	3.625	0.1477	0.1082	-0.0395
4.05	172.0	3.530	0.1761	0.1310	-0.0450
4.10	178.1	3.427	0.1999	0.1605	-0.0393
4.15	183.4	3.338	0.2221	0.1903	-0.0318
4.20	188.7	3.248	0.2401	0.2241	-0.0159
4.30	195.4	3.135	0.2849	0.2727	-0.0122

Continuación

Vol {H}mL	E (mV)	pH	θ_c	θ_c^*	Error = $\theta_c - \theta_c^*$
4.40	199.9	3.059	0.3356	0.3088	-0.0267
4.50	204.4	2.983	0.3801	0.3474	-0.0327
4.60	209.7	2.893	0.4086	0.3955	-0.0131
4.75	215.1	2.802	0.4637	0.4467	-0.0170
4.95	221.7	2.690	0.5218	0.5107	-0.0111
5.15	227.0	2.600	0.5772	0.5620	-0.0152
5.40	233.0	2.499	0.6271	0.6184	-0.0087
5.70	239.0	2.398	0.6740	0.6718	-0.0022
6.05	244.6	2.303	0.7229	0.7179	-0.0049

Experimento 4

Condiciones de reacción

$H_S = -0.0173 \text{ M}$
$H_T = 0.1005 \text{ M}$
$C_S = 0.00548 \text{ M}$
$V_0 = 22.294 \text{ mL}$
$E_0 = 380.74 \text{ mV}$
$J = 0.90$

Vol {H}mL	E (mV)	pH	θ_c	θ_c^*	Error = $\theta_c - \theta_c^*$
2.55	-238.0	10.477	-0.9327	-0.8896	0.0431
2.60	-232.0	10.375	-0.9070	-0.8644	0.0425
2.65	-227.5	10.299	-0.8753	-0.8426	0.0328
2.70	-220.8	10.186	-0.8456	-0.8048	0.0408
2.75	-216.5	10.113	-0.8105	-0.7772	0.0334
2.80	-212.7	10.049	-0.7740	-0.7505	0.0235
2.85	-209.6	9.996	-0.7363	-0.7273	0.0090
2.90	-204.9	9.917	-0.6995	-0.6895	0.0100
2.95	-201.8	9.865	-0.6610	-0.6631	-0.0021
3.00	-197.7	9.795	-0.6228	-0.6266	-0.0038
3.10	-190.3	9.670	-0.5449	-0.5571	-0.0122
3.20	-181.7	9.525	-0.4666	-0.4737	-0.0072
3.30	-172.8	9.374	-0.3873	-0.3890	-0.0016
3.40	-163.9	9.224	-0.3074	-0.3104	-0.0031
3.45	-157.4	9.114	-0.2675	-0.2590	0.0085
3.55	-140.6	8.830	-0.1874	-0.1538	0.0336
3.60	-129.8	8.648	-0.1471	-0.1066	0.0405
3.65	-102.2	8.181	-0.1070	-0.0392	0.0679
3.70	-77.2	7.758	-0.0664	-0.0152	0.0513
3.80	56.3	5.502	0.0144	0.0015	-0.0129
3.85	132.5	4.213	0.0428	0.0303	-0.0125
3.90	146.6	3.975	0.0740	0.0514	-0.0227
3.95	157.9	3.784	0.1023	0.0776	-0.0247
4.00	167.2	3.627	0.1276	0.1077	-0.0199
4.05	171.8	3.549	0.1584	0.1262	-0.0322
4.15	183.0	3.360	0.2064	0.1826	-0.0238
4.25	191.1	3.223	0.2526	0.2344	-0.0182
4.35	197.4	3.116	0.2975	0.2812	-0.0163
4.45	203.4	3.015	0.3345	0.3307	-0.0037
4.60	209.4	2.913	0.3998	0.3843	-0.0155

Continuación

Vol {H}mL	E (mV)	pH	θ_c	θ_c^*	Error = $\theta_c - \theta_c^*$
4.75	215.0	2.819	0.4551	0.4370	-0.0181
4.95	221.9	2.702	0.5117	0.5038	-0.0079
5.10	226.4	2.626	0.5465	0.5474	0.0009
5.35	232.4	2.525	0.6051	0.6044	-0.0007
5.65	238.2	2.427	0.6698	0.6569	-0.0129
6.00	244.2	2.325	0.7169	0.7075	-0.0094
6.45	250.4	2.220	0.7634	0.7548	-0.0086
7.00	256.4	2.119	0.8059	0.7954	-0.0105
7.60	261.7	2.029	0.8325	0.8270	-0.0055
8.25	266.3	1.952	0.8558	0.8511	-0.0047
9.00	270.6	1.879	0.8783	0.8711	-0.0072
10.00	275.3	1.800	0.8946	0.8901	-0.0046

Apéndice 2. Tablas de datos para el sistema H^+ - V(IV) – triptófano.**Relación ligando: metal 4:1****Experimento 1****Condiciones de reacción**

$H_S = 0.0394 \text{ M}$
$H_T = -0.094 \text{ M}$
$C_S = 0.01547 \text{ M}$
$B_S = 0.00429 \text{ M}$
$V_0 = 20.322 \text{ mL}$
$E_0 = 381.30 \text{ mV}$
$J = 0.90$

V{OH}mL	E (mV)	pH	θ_c	θ_c^*	Error = $\theta_c - \theta_c^*$
0.00	267.5	1.927	18.183	18.027	-0.0156
0.50	262.5	2.012	17.886	17.731	-0.0155
1.00	256.6	2.111	17.591	17.339	-0.0251
1.50	250.4	2.216	17.124	16.882	-0.0243
2.05	243.0	2.341	16.456	16.279	-0.0177
2.35	238.8	2.412	16.011	15.914	-0.0097
2.75	233.1	2.509	15.331	15.398	0.0067
3.00	228.2	2.591	14.958	14.942	-0.0017
3.25	223.6	2.669	14.505	14.509	0.0003
3.50	218.8	2.750	14.017	14.059	0.0041
3.75	213.8	2.835	13.496	13.598	0.0102
4.00	208.0	2.933	12.966	13.082	0.0116
4.25	201.6	3.041	12.410	12.545	0.0135
4.45	196.2	3.132	11.942	12.123	0.0180
4.65	189.9	3.239	11.467	11.668	0.0201
4.85	182.3	3.367	10.984	11.175	0.0191
5.00	175.6	3.481	10.612	10.785	0.0173
5.10	170.6	3.565	10.360	10.518	0.0158
5.20	164.0	3.677	10.110	10.189	0.0080
5.30	157.9	3.780	0.9846	0.9907	0.0060
5.40	148.8	3.934	0.9587	0.9511	-0.0076
5.50	142.1	4.047	0.9310	0.9236	-0.0074
5.55	136.8	4.137	0.9174	0.9027	-0.0147
5.65	130.5	4.243	0.8888	0.8789	-0.0099
5.75	123.9	4.355	0.8600	0.8552	-0.0048
5.85	118.2	4.451	0.8308	0.8359	0.0051

Experimento 2

Condiciones de reacción

$H_S = 0.0438 \text{ M}$
$H_T = -0.094 \text{ M}$
$C_S = 0.01330 \text{ M}$
$B_S = 0.00429 \text{ M}$
$V_0 = 22.37 \text{ mL}$
$E_0 = 381.08 \text{ mV}$
$J = 0.65$

V{OH}mL	E (mV)	pH	θ_c	θ_c^*	Error = $\theta_c - \theta_c^*$
0.00	278.2	1.731	59.045	57.728	-0.1317
0.90	272.8	1.822	57.029	56.976	-0.0053
1.65	267.1	1.919	56.007	56.056	0.0049
2.25	262.0	2.005	54.949	55.123	0.0175
2.85	255.3	2.118	54.421	53.731	-0.0690
3.35	250.3	2.203	52.738	52.582	-0.0157
3.85	244.4	2.302	51.031	51.106	0.0075
4.25	238.9	2.395	49.571	49.631	0.0060
4.65	233.2	2.492	47.740	48.023	0.0283
4.90	228.8	2.566	46.649	46.744	0.0095
5.25	222.7	2.669	44.775	44.948	0.0173
5.60	216.3	2.777	42.645	43.075	0.0429
5.85	210.9	2.869	41.084	41.534	0.0450
6.10	204.6	2.975	39.473	39.815	0.0341
6.30	199.3	3.065	38.082	38.453	0.0371
6.55	192.4	3.181	36.222	36.812	0.0590
6.80	183.8	3.327	34.326	34.979	0.0653
6.95	177.3	3.437	33.171	33.738	0.0567
7.10	168.6	3.584	32.019	32.237	0.0218
7.25	160.1	3.727	30.773	30.904	0.0131
7.35	152.6	3.854	29.938	29.801	-0.0137
7.45	144.0	3.999	29.081	28.591	-0.0490
7.55	135.9	4.136	28.185	27.493	-0.0692
7.65	127.6	4.277	27.268	26.409	-0.0858
7.75	122.0	4.371	26.320	25.708	-0.0612
7.85	117.4	4.449	25.362	25.154	-0.0208
8.00	111.7	4.545	23.915	24.496	0.0582

Experimento 3

Condiciones de reacción

$H_S = 0.0442 \text{ M}$
$H_T = -0.094 \text{ M}$
$C_s = 0.01313 \text{ M}$
$B_s = 0.00369 \text{ M}$
$V_0 = 22.438 \text{ mL}$
$E_0 = 380.37 \text{ mV}$
$J = 0.65$

Vol {OH}mL	E (mV)	pH	θ_c	θ_c^*	Error = $\theta_c - \theta_c^*$
0.00	280.1	1.703	65.337	66.709	0.1372
0.90	274.0	1.806	64.773	65.784	0.1010
1.70	267.6	1.914	64.230	64.639	0.0409
2.40	260.6	2.032	63.971	63.167	-0.0805
3.10	253.9	2.146	61.810	61.548	-0.0262
3.70	247.5	2.254	59.457	59.813	0.0356
4.20	240.3	2.376	57.826	57.656	-0.0169
4.65	233.1	2.497	55.855	55.337	-0.0518
5.00	227.5	2.592	53.812	53.462	-0.0349
5.35	221.3	2.697	51.571	51.360	-0.0211
5.70	214.5	2.812	49.101	49.078	-0.0023
5.95	208.7	2.910	47.285	47.196	-0.0088
6.25	201.6	3.030	44.864	45.023	0.0160
6.50	194.2	3.155	42.814	42.947	0.0133
6.75	186.4	3.287	40.600	40.986	0.0385
7.00	176.0	3.463	38.358	38.714	0.0356
7.15	167.9	3.600	36.982	37.172	0.0190
7.25	162.1	3.698	36.026	36.162	0.0136
7.35	154.2	3.831	35.079	34.880	-0.0199
7.45	146.1	3.968	34.086	33.646	-0.0440
7.55	138.3	4.100	33.051	32.517	-0.0534
7.65	129.8	4.244	31.996	31.346	-0.0651
7.75	122.9	4.360	30.909	30.444	-0.0465
7.85	117.1	4.458	29.806	29.725	-0.0080
7.95	111.2	4.558	28.696	29.034	0.0338

Apéndice 3. Tablas de datos para el sistema H^+ - V(IV) – triptófano.

Relación ligando: metal 6:1 Experimento 1

Condiciones de reacción

$H_S = 0.0523 \text{ M}$
$H_T = -0.094 \text{ M}$
$C_S = 0.01877 \text{ M}$
$B_S = 0.00489 \text{ M}$
$V_0 = 23.404 \text{ mL}$
$E_0 = 381.75 \text{ mV}$
$J = 0.65$

Vol {OH}mL	E (mV)	pH	θ_c	θ_c^*	Error = $\theta_c - \theta_c^*$
0.00	275.0	1.767	72.178	70.984	-0.1194
0.90	270.0	1.851	69.867	70.083	0.0216
1.75	263.8	1.956	68.479	68.794	0.0315
2.50	257.4	2.064	67.117	67.266	0.0149
3.10	251.7	2.161	65.712	65.739	0.0027
3.65	245.9	2.259	64.163	64.031	-0.0132
4.15	240.0	2.358	62.539	62.151	-0.0388
4.65	234.2	2.456	60.412	60.191	-0.0221
5.20	227.1	2.576	57.837	57.684	-0.0153
5.70	220.6	2.686	55.122	55.345	0.0223
6.15	213.7	2.803	52.597	52.880	0.0283
6.55	206.6	2.923	50.252	50.434	0.0182
6.95	199.4	3.045	47.699	48.109	0.0410
7.25	192.7	3.158	45.766	46.117	0.0351
7.50	187.1	3.253	44.065	44.592	0.0527
7.75	180.0	3.373	42.367	42.836	0.0469
7.95	173.7	3.479	40.970	41.430	0.0460
8.15	165.2	3.623	39.579	39.723	0.0144
8.35	156.3	3.773	38.126	38.120	-0.0006
8.45	150.4	3.873	37.399	37.134	-0.0265
8.55	145.1	3.963	36.646	36.292	-0.0354
8.65	139.3	4.061	35.886	35.412	-0.0474
8.75	134.0	4.150	35.109	34.643	-0.0466
8.85	128.3	4.247	34.327	33.856	-0.0471
8.95	123.4	4.329	33.533	33.214	-0.0319
9.05	119.2	4.400	32.731	32.692	-0.0039
9.25	112.8	4.509	31.113	31.947	0.0834

Experimento 2

Condiciones de reacción

$H_S = 0.0529 \text{ M}$
$H_T = -0.094 \text{ M}$
$C_s = 0.01928 \text{ M}$
$B_s = 0.00397 \text{ M}$
$V_0 = 23.404 \text{ mL}$
$E_0 = 380.59 \text{ mV}$
$J = 0.65$

Vol {OH}mL	E (mV)	pH	θ_c	θ_c^*	Error = $\theta_c - \theta_c^*$
0.00	276.0	1.773	90.676	90.160	-0.0516
0.90	270.2	1.871	88.848	88.847	-0.0002
1.75	263.9	1.978	86.937	87.190	0.0253
2.50	257.3	2.089	85.148	85.188	0.0040
3.10	251.6	2.186	83.173	83.241	0.0068
3.65	245.9	2.282	81.000	81.102	0.0102
4.15	239.8	2.385	78.934	78.620	-0.0314
4.65	234.0	2.483	76.168	76.116	-0.0052
5.20	227.0	2.602	72.822	72.964	0.0141
5.70	220.0	2.720	69.499	69.757	0.0258
6.15	213.1	2.837	66.282	66.639	0.0357
6.55	206.2	2.953	63.279	63.649	0.0370
6.95	198.8	3.078	60.095	60.665	0.0571
7.25	191.9	3.195	57.682	58.134	0.0453
7.50	186.1	3.293	55.564	56.208	0.0643
7.75	177.5	3.438	53.507	53.674	0.0167
7.95	170.6	3.555	51.766	51.894	0.0129
8.10	164.5	3.658	50.443	50.479	0.0035
8.20	158.8	3.754	49.578	49.266	-0.0312
8.30	154.1	3.834	48.665	48.336	-0.0329
8.40	148.4	3.930	47.751	47.277	-0.0474
8.50	142.2	4.035	46.825	46.202	-0.0623
8.60	136.6	4.130	45.874	45.293	-0.0582
8.70	129.4	4.251	44.925	44.207	-0.0718
8.80	124.3	4.338	43.947	43.495	-0.0452
8.90	118.3	4.439	42.968	42.718	-0.0250
9.00	114.4	4.505	41.974	42.250	0.0276

Experimento 3

Condiciones de reacción

$H_S = 0.0540 \text{ M}$
$H_T = -0.094 \text{ M}$
$C_s = 0.0120115 \text{ M}$
$B_s = 0.00361 \text{ M}$
$V_0 = 23.354 \text{ mL}$
$E_0 = 380.22 \text{ mV}$
$J = 0.65$

Vol {OH}mL	E (mV)	pH	θ_c	θ_c^*	Error = $\theta_c - \theta_c^*$
0.00	275.0	1.778	103.345	103.592	0.0247
0.90	268.7	1.884	101.968	101.955	-0.0013
1.75	262.0	1.997	100.100	99.914	-0.0186
2.50	255.3	2.111	97.925	97.550	-0.0375
3.10	249.5	2.209	95.598	95.244	-0.0354
4.15	237.4	2.413	90.699	89.728	-0.0970
4.70	231.2	2.518	87.070	86.618	-0.0451
5.20	225.1	2.621	83.486	83.445	-0.0041
5.70	218.5	2.733	79.637	79.971	0.0334
6.15	211.8	2.846	76.008	76.497	0.0489
6.55	205.2	2.958	72.626	73.216	0.0591
6.95	197.2	3.093	69.174	69.529	0.0355
7.25	190.5	3.206	66.473	66.738	0.0264
7.50	184.9	3.301	64.113	64.627	0.0513
7.75	177.9	3.419	61.751	62.264	0.0512
7.95	171.7	3.524	59.816	60.407	0.0591
8.10	165.8	3.624	58.367	58.819	0.0452
8.20	161.6	3.695	57.384	57.782	0.0399
8.30	156.6	3.779	56.400	56.635	0.0235
8.40	150.6	3.881	55.414	55.366	-0.0048
8.50	144.8	3.979	54.398	54.235	-0.0163
8.60	136.9	4.112	53.387	52.827	-0.0561
8.70	129.4	4.239	52.346	51.618	-0.0727
8.80	123.1	4.345	51.278	50.697	-0.0581
8.90	118.2	4.428	50.192	50.039	-0.0153
9.00	108.7	4.589	49.121	48.904	-0.0218