

**República Bolivariana de Venezuela
Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ciencias
Escuela de Química
Centro de Equilibrios en Solución**



**ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS DE VANADIO (III)
Y EL AMINOÁCIDO LEUCINA**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela por el Br. Daniel E.
Hernández B. para optar al título
de Licenciado en Química

Caracas, Abril 2009

Drs. Mary Lorena Araujo Freschi y Felipe Brito Rodríguez, Profesores e Investigadores Titulares de la Universidad Central de Venezuela (UCV)

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

ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS DE VANADIO (III) Y EL AMINOÁCIDO LEUCINA.

que presenta el Br. **Daniel E. Hernández B.**, para aspirar al Título de Licenciado en Química, ha sido realizado en los laboratorios del CES bajo nuestra dirección durante los años 2008-2009 y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Abril 2009

Dra. Mary Lorena Araujo Freschi
(Tutor)

Dr. Felipe Brito Rodríguez
(Tutor)

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Seminario de Investigación titulado:

ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS DE VANADIO (III) Y EL AMINOÁCIDO LEUCINA.

Presentado por el Br. Daniel Hernández, C.I. 17.498.709, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento vigente de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Dra. Mary Lorena Araujo

(Tutor)

Dr. Felipe Brito

(Tutor)

Dra. D'Ornelas Lindora

(Jurado)

Dr. Manuel Caetano

(Jurado)

Resumen

En el presente trabajo experimental, se estudiaron los siguientes sistemas mediante medidas de fuerzas electromotrices emf(H), empleando como medio iónico KCl 3,0M a una temperatura de 25,0(5) °C:



a fin de determinar las constantes de acidez (pK_a) y constantes de equilibrio de los complejos formados ($\log \beta$).

Los datos experimentales [H, B, C, E_o, J, (v, E)_{np}]_{ns} fueron tratados mediante el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP, arrojando los siguientes resultados:

➤ Sistema H⁺ - Leucina

H_2C^+	\rightleftharpoons	$\text{HC} + \text{H}^+$
HC	\rightleftharpoons	$\text{C}^- + \text{H}^+$
Especies		pK_a
$\text{H}_2\text{C}^+/\text{HC}$		2.78
HC/C^-		9.95
$\sigma(\theta_c)$		0.02

➤ Sistema H⁺ - V³⁺ - Leucina

Especies	Log $\beta_{pqr}(3\sigma)$			
[HVC] ³⁺	22.17(5)	22.19(5)	22.20(6)	22.22(4)
[HVC ₂] ²⁺	30.3(1)	30.26(0.09)	30.32(1)	30.31(0.09)
VC ₃	30.1(3)	32.0(<32.3)	31.8(<32.2)	32.0(<32.4)
[H ₂ VC ₃] ²⁺	41.69(0.08)	41.74(0.09)	41.70(0.08)	41.77(8)
[HVC ₃] ⁺	36.9(2)	36.89(0.08)	37.13(1 ₄)	37.10(2 ₉)
$\sigma(\theta_B)$	0,08			
$\sigma(\theta_c)$		0,024		
$\sigma(\theta_{Bf})$			0,07 ₃	
$\sigma(\theta_{cf})$				0,04

ÍNDICE

SÍMBOLOS	8
1. INTRODUCCIÓN	9
1.1. Química del vanadio (III).....	10
1.2. Hidrólisis del V^{3+}	16
1.3. Química de los aminoácidos.....	21
1.3.1. Leucina.....	23
1.4. Complejos de vanadio y leucina.....	27
2. OBJETIVOS	28
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	30
4.1. Reactivos y disoluciones.....	31
4.2. Instrumentos de medida.....	31
4.3. Medidas <i>emf</i> (H).....	32
4.4. Procedimiento de medida.....	33
4. ANÁLISIS DE DATOS	35
4.1. Nivel de reacciones.....	31
4.1.1. Sistema H^+ - leucina.....	36
4.1.2. Sistema H^+ - V^{3+} - leucina.....	36
4.2. Tratamiento de los datos.....	36

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES	39
5.1. Sistema H ⁺ - Leucina.....	40
5.2. Sistema H ⁺ - V ³⁺ - Leucina.....	43
6. CONCLUSIONES	54
7. BIBLIOGRAFÍA	56
8. APÉNDICES	60

Símbolos

H, B, C	concentraciones totales (analíticas) de H ⁺ , V(III), aminoácido
<i>h, b, c, hc</i>	concentraciones en equilibrio de H ⁺ , V ³⁺ , HC, aminoácido
β_{pqr}	constante de equilibrio de un complejo.
c_{pqr}	concentración en equilibrio de un complejo (p,q,r)
(H)	disolución madre de ácido fuerte
(OH)	disolución madre de base fuerte
<i>emf(H)</i>	medidas de fuerza electromotriz con un electrodo reversible a H ⁺
<i>E</i>	potencial (mV) de la pila REF // S / EV
<i>E_o</i>	potencial estándar (mV) de la pila REF // S / EV
EV	electrodo de vidrio
REF	semipila de referencia
M	moles/L
mM	milimoles/L
pH	$-\log h$ (potencial de hidrógeno)
S, T	disoluciones del reactor y bureta
U	suma de mínimos cuadrados
ns	n° de experimentos
np	n° de puntos en un experimento
nk	n° de complejos
mi	(medio iónico, °C por ejemplo, (KCl 3.0 M, 25 °C)
θ_C	N° medio de H ⁺ asociados / mol de leucina (nivel HC)
θ_B	N° medio de H ⁺ asociados / mol de V(III)
θ_{Cf}	N° medio de H ⁺ asociados por mol de ligando (HC) sustrayendo las contribuciones de algunas especies
θ_{Bf}	N° medio de H ⁺ asociados por mol de V(III) sustrayendo las contribuciones de algunas especies

1. Introducción

1.1. Química del vanadio (III)

El V(III) forma complejos con diferentes ligandos, por ejemplo, $[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{V}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{V}(\text{NCS})_6]^{3-}$, $[\text{VF}_6]^{3-}$, $[\text{V}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, etc. ^{1,2}

El óxido V_2O_3 es una sustancia refractaria de color negro, que se obtiene por reducción del V_2O_5 con hidrógeno o monóxido de carbono. Tiene estructura del corindón, pero es difícil obtenerlo puro, ya que adquiere una marcada tendencia a volverse deficiente de oxígeno sin cambio en la estructura; se reportan composiciones tan bajas como $VO_{1.35}$. El V_2O_3 es enteramente básico y se disuelve en ácidos para dar disoluciones del ión $[V(H_2O)_6]^{3+}$, brevemente V^{3+} , un ión d^2 de color azul y verde claro en $HClO_4$ y HCl 0.1 M, respectivamente, el cual se oxida lentamente al aire a $V(IV)$ y en el caso del $HClO_4$, formando además iones Cl^- .³

Las disoluciones de $V(III)$ se pueden obtener por reducción electrolítica a potencial controlado³ o bien, reduciendo con hidrógeno en presencia de platino platinado, disoluciones ácidas de $V(V)$ o $V(IV)$.¹ El H_2 en estas condiciones es una excelente y limpia fuente de electrones para la preparación de bajos estados de valencia de sistemas que tenga un potencial normal redox por lo menos unos 200mV mayor que el sistema H^+/H_2 .⁴

El potencial normal del sistema $V(IV)/V(III)$ es $E_o = 366$ mV (KCl 3.0 M, 25 °C), lo cual asegura una completa reducción, por ejemplo, del ión VO^{2+} a V^{3+} , según la reacción [1].



El ión $V(H_2O)_6^{3+}$ de simetría octaédrica posee dos bandas de absorción a 400 y 436 nm, determinadas en disoluciones de $V(III)$ en $NaCl$ 1.0 M con $\theta_B = 0$ (*vide infra*);⁵ estos máximos han sido atribuidos a las transiciones ${}^3T_{1g}^{(F)} \rightarrow {}^3T_{1g}^{(P)}$ y ${}^3T_{1g}^{(F)} \rightarrow {}^3T_{2g}$, originando un $\Delta_\infty = 19$ kK.^{6,7}

Otro aspecto importante ha sido la observación en la naturaleza de ciertos organismos marinos invertebrados llamados ascidias (v. gr., *Phallusia mammillata*) que acumulan vanadio en su sangre.^{8,9} Lo más interesante es que estos animales acumulan vanadio con el estado de oxidación +3, que supuestamente debería ser muy inestable. Ello ha atraído la atención de muchos químicos bioinorgánicos, para tratar de entender la función de los complejos de vanadio(III) en la bioquímica de las ascidias, pero hasta el día de hoy, no se conoce a ciencia cierta la función del V^{3+} en estos organismos marinos.⁸

Hace años, Henze descubrió que ciertas *ascidias* acumulan V^{3+} en sus células sanguíneas.^{8,9} La *ascidia gemmata* contiene una concentración tan alta como 0,35 M de vanadio en las células de la sangre, lo cual corresponde 10^7 veces la concentración de vanadio en el agua del mar.

El gusano ventilador de la clase *polychaeta* contiene altos niveles de vanadio, al igual que el hongo *genus amavadina*.⁹ Esta acumulación del vanadio en estos organismos motivó a químicos bioinorgánicos y biólogos al estudio de estos animales, donde se ha investigado la forma y el almacenamiento del vanadio en esos organismos y sus propiedades redox, para tratar de entender las posibles propiedades bioquímicas de este elemento.²

Los iones $[V(H_2O)_6]^{3+}$ y $[V(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ existen sólo en disoluciones fuertemente ácidas $pH < 1$ y a $pH (1.0 - 3.5)$, respectivamente. Con el incremento del pH de la disolución ($1.0 < pH < 3.5$), el V(III) se dimeriza en la forma $[V_2(\mu-O)(H_2O)_{10}]^{4+}$. Este dímero muestra una banda de absorción en 430 nm ($\epsilon = 3000 \pm 50 M^{-1} cm^{-1}$). El dímero en disoluciones acuosas favorece la forma de coordinación bis(μ -oxo) sobre la forma bis(μ -hidroxo). La formación del trímero $[V_3(OH)_8(H_2O)_{10}]^+$ y el tetrámero $[V_4(OH)_{12}(H_2O)_{12}]$ han sido propuestos a $pH > 5$, pero hasta ahora no han sido

aceptadas del todo. La caracterización del estado sólido del $[V_3(\mu-O)]^{6+}$ y del $[V_4(\mu-O)_2]^{8+}$ hace pensar la posible existencia del trímero y tetrámero en disolución.¹⁰

Los complejos mononucleares de V(III) presentan una coordinación seis, con geometría octaédrica ó pseudo octaédrica, son axialmente simétricos y no se hidrolizan; sin embargo, tienen una alta tendencia a oxidarse a $pH > 3$.⁷

Los estudios de formación de complejos de vanadio(III) ha tenido mucha importancia recientemente, debido a las posibles aplicaciones de estos compuestos como agentes miméticos de la insulina oral, así como por algunas aplicaciones anticancerígenos.^{7,9}

A diferencia de los compuestos de V(V) y V(IV), los estudios de compuestos de V(III) con ligandos de interés biológico son muy escasos,¹² tanto por la susceptibilidad a la oxidación del V(III), como por la alta tendencia a hidrolizar de este ion.

Aunque se ha comprobado que los complejos de vanadio(III)-cisteína tienen efectos anticancerígenos importantes contra la leiomyosarcoma inducida en ratas,¹³ sólo se tienen algunos reportes de un estudio cinético de la formación de complejos de V(II) y V(III) con cisteína,⁸ así, como la preparación de un complejo bis(L-cisteinato) vanadato(III).¹⁴ La especiación química en solución acuosa de este sistema es muy poco conocida.¹⁵

Castillo y Ramírez,¹⁸ estudiaron mediante análisis elemental, susceptibilidad magnética, infrarrojo, espectro electrónico, los complejos de V(III) con la Gly, reportando la formación del complejo $VCl_3(GlyH)_3$, dónde el aminoácido actúa como ligando monodentado, coordinándose a través del grupo carboxílico.

A pesar de los esfuerzos de algunos investigadores para revelar el rol de vanadio(III) en las ascidias, las funciones fisiológicas continúan siendo poco claras. Han sido propuestas algunas funciones del vanadio en las ascidias, entre las cuales se incluye al vanadio como mediador de la asimilización del dióxido de azufre, la protección de microbios y otros depredadores, además se le atribuye funciones a la respuesta de histoincompatibilidad ⁹ en la producción de peróxido y la biogénesis túnica. Aunque estos hechos representan términos metabólicos de vanadio(III) por si mismo no juegan un papel demasiado importante en la fisiología de las ascidias.¹⁹

Dos puntos de vista en términos de la acidez intracelular de las *ascidias* muestran que: cuando el pH intracelular es bajo, no se encuentra presente los compuesto no quelatados de vanadio (III)²⁰ cuando el pH es cercano al neutro, los compuestos quelatados de vanadio (III) están presente en el organismo vivo.²⁰

En el transcurso de los años han sido descubiertas tres clases de enzimas que depende del vanadio; la nitrogenasa, haloperoxidasa y el nitrato reductasa, que están presentes en la naturaleza y en otro tipo de organismos. El vanadio tiene la habilidad de producir efectos fisiológicos como la inhibición de enzimas fosfato- matabolizante, la estimulación de fosfamutasa - isomerasa y la actividad insulinoimimética. ^{13,21,22}

En la **figura 1** se observa el espectro de absorción de $V_2(SO_4)_3$ en función del pH. A pH 1.5 la banda de absorción del visible a 415 nm, es atribuída al los productos de hidrólisis del acuavanadio (III), a medida que se incrementa el pH de la solución intensidad de ésta banda se incrementa, su máximo se desplaza a regiones de menor

energía. Este cambio en el máximo de absorción podría ser debido a un equilibrio entre la especie monomérica y la dimérica.²³

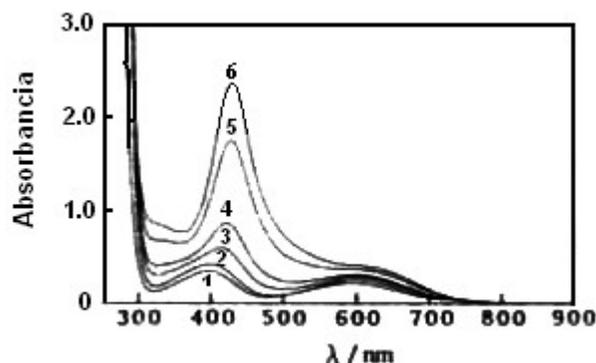


Figura 1. Espectro de absorción del $V_2(SO_4)_2$ (40 mM/ V(III)). pH: (1) 0.8, (2) 1.1 , (3) 1.5, (4) 1.7, (5) 2.0,(6) 2.2.²³

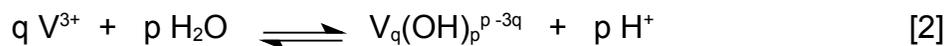
Padjowski⁵ ha asignado la intensa banda de absorción, observada a 425 nm y a pH 2.2, como una banda de transferencia de carga, perteneciente al complejo dímero de vanadio(III) con puente bis (-hidroxo).

Como el vanadio (III) posee 2 electrones en la capa 3-d y tiene orbitales d vacíos, se esperaba entonces que el complejo bis (-hidroxo) mostrara propiedades paramagnéticas, tal como es el caso de los complejos que se forman cuando metales como hierro(III), molibdeno(V), cromo(III) son hidrolizadas, en el caso de tener la formación de un complejo con enlaces -oxo el complejo debía ser diamagnético, esto es debido a la aptitud del oxígeno de formar enlaces, resultando estructuras con puentes M-O-M, por formación de un orbital común.⁵

Sin embargo Kan Kanamori ²³ mediante un estudio con espectroscopia de Raman, comparando los espectro entre la solución de $V_2(SO_4)_3$ y una solución de $[V_2O(ttha)]^{-2}$ el cual es un complejo donde se conoce la existencia del enlace V-O-V, observó en $400-500\text{ cm}^{-1}$ tres distintas bandas, que son similares a la especie hidrolítica de vanadio (III), por lo que le permitió afirmar que el dímero hidrolítico es un - oxo complejo.

1.2. Hidrólisis del V^{3+}

La hidrólisis del V(III) puede definirse en términos de la reacción [2], en adelante daremos sólo un resumen de la bibliografía sobre este tema.



Jezowska-Trzebiatowska y Pajdowski,²⁴⁻²⁷ citan trabajos no publicados de Pajdowski (KCl 1.0 M, 25.5 °C), quien a partir de medidas de *emf*(EV) propuso las especies [VOH²⁺] y [V(OH)₂⁺].

Gandebœuf y Souchay,² realizaron medidas de *emf*(H) (NaClO₄ 1.0 M, 20 °C) en los intervalos $6.7 \leq B \leq 20$ mM, $1.56 \leq pH \leq 3.58$ y $0 \leq \theta_B \leq 1.44$ y de UV-VIS (320, 436 nm). La intensidad de la banda de absorción a 436 nm crece desde $pH \approx 2.2$ a 3.0 y seguidamente, decrece hasta $pH \approx 3.5$, mientras que la banda en 320 nm siempre crece desde $pH \approx 2.2$ a 3.5. Propusieron las especies [VOH²⁺] y [V₂(OH)₃³⁺]. Experimentos análogos (Na₂SO₄ 0.4 M, 20 °C) para $B = 10 - 30$ mM, $pH = 2 - 3.8$ y $\theta_B = 0.3 - 1.8$, indican la presencia de los complejos [VOH²⁺] y [V₃(OH)₆³⁺].

Sillén²⁸ cita resultados no publicados de Brito mediante medidas de *emf*(EV) y *emf*(Pt(H₂)) (NaClO₄ 3.0 M, 25 °C), que indican la presencia de [VOH²⁺], [V(OH)₂⁺] y especies polinucleares.

Newton y Backer,²⁹ a partir del estudio de la cinética de la reacción entre disoluciones ligeramente ácidas de V(IV) y V(II) (LiClO₄ 1.0 M, 25 °C), propusieron la formación de un intermediario de fórmula V₂O⁴⁺ que absorbe a 425 nm.

Pajdowski,^{30,31} empleando medidas de *emf*(EV) (NaCl 1.0 y 3.0 M, 25 °C), propuso los complejos [VOH²⁺], [V(OH)₂⁺] y [V₂(OH)₂⁴⁺].

Brito,²⁸ a partir de medidas de $emf(EV)$ y $emf(Pt(H_2))$ (KCl 3.0 M*, 25 °C), propuso las especies $[VOH^{2+}]$, $[V_2(OH)_2^{4+}]$, $[V(OH)_2^+]$ y $[V_2(OH)_3^{3+}]$.

Padjowski,²⁴ utilizando medidas *UV-Vis* (320, 436 nm) (NaCl 1.0, 25 °C), **figura 2**, encontró que: (1) para B = 29.2 mM la intensidad de la banda a 436 nm crece desde $pH = 2.14$ a 3.18 y seguidamente, decrece hasta $pH = 4.12$, mientras que la banda a 320 nm siempre crece desde $pH = 2.72$ a 3.55; (2) para B = 2.92 la banda a 436 nm crece desde $pH = 2.72$ a 3.50 y seguidamente, decrece hasta $pH = 4.20$, mientras que la banda en 320 nm siempre crece desde $pH = 2.72$ a 4.20. Estos datos estaban de acuerdo con la formación de las mismas especies que había encontrado a partir de medidas de $emf(H, EV)$,^{30,31} si bien la disminución de la absorbancia a $pH > 3$ no puede ser debida al cambio del dímero $[V_2(OH)_2^{4+}]$ por $[V(OH)_2^+]$, puesto que la proporción de esta última especie debería aumentar con el pH , lo cual no sucede. Por esta razón, atribuyó el efecto anterior a la formación de un nuevo complejo polinuclear con una relación OH/V grande.

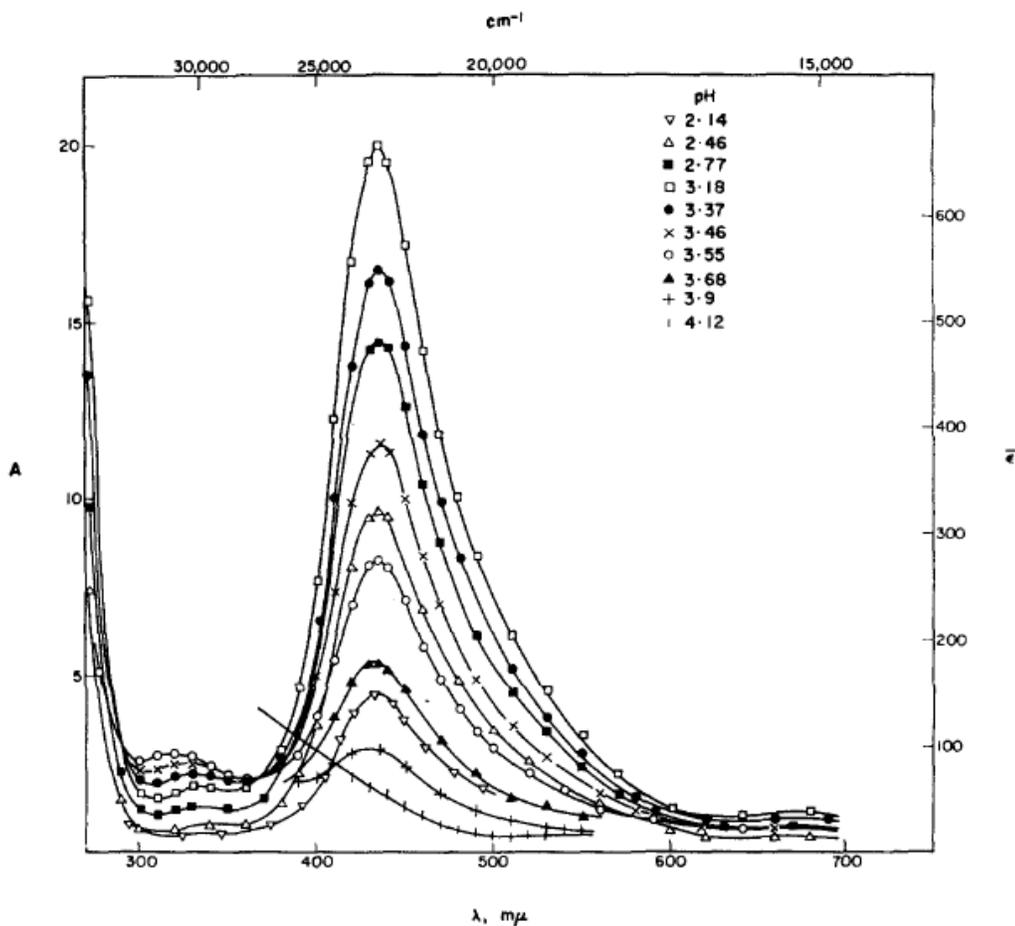


Figura 2. Espectro de absorción de vanadio(III) 2.92 mM (NaCl 1.0 M, 25 °C) a diferentes pH ; la escala de la derecha indica el promedio del coeficiente de extinción.²⁴

Pajdowski, ²⁴ también llevó a cabo medidas de susceptibilidad magnética (NaCl 3.0 M, 20 °C), en los intervalos $0.52 \leq pH \leq 2.82$ y $0.102 \leq B \leq 0.510$ M, encontrando el valor $\mu_{ef} = 2.7$ para el *momento magnético efectivo*, lo cual parece indicar que los electrones d^2 del V(III) se encuentran desapareados, tanto en el ión V^{3+} como en las disoluciones hidrolizadas. Ahora bien, otros iones de transición paramagnéticos al hidrolizarse formando dímeros pierden su paramagnetismo, ³²⁻³⁴ lo cual ha sido atribuido a la presencia de puentes metal-O-metal. Puesto que las disoluciones hidrolizadas de V(III) no pierden el paramagnetismo, Pajdowski llegó a la conclusión que el dímero debe poseer la estructura $[V_2(OH)_2^{4+}]$ en lugar de $[V_2O^{4+}]$. Sin embargo, recientemente, Kanamori ²³ a partir de un estudio del comportamiento de las disoluciones de V(III) vs.

pH por espectrometría Raman, ha concluido que dicho dímero debe poseer un puente μ -oxo, en lugar de la estructura bis- μ -hidroxo propuesta por Pajdowski.

Mateo y Brito ³⁵ estudiaron este sistema por medio de medidas de $emf(Pt(H_2))$ (KCl 3.0 M, 25 °C) y en los intervalos $6 \leq B \leq 160$ mM, $0.5 \leq pH \leq 3.25$ y $0 \leq \theta_B \leq 0.85$. El análisis de los datos $\theta_B(pH)_B$ mediante métodos gráficos ²⁵ y de computación digital, ³⁶ indicó la presencia de las especies $[VOH^{2+}]$, $[V_2(OH)_2^{4+}]$ y $[V_2(OH)_3^{3+}]$. Además, puesto que las disoluciones de V(III) medidas fueron preparadas a partir de disoluciones de V(IV) de composición ($\frac{1}{2}$ VO, H, K)Cl 3.0 M reduciendo con H_2 en presencia de Pt platinado y mantenidas en estas condiciones, estos datos también fueron analizados suponiendo que el ión V^{3+} y sus productos de hidrólisis son complejos del ión VO^{2+} e H_2 , de acuerdo a la reacción [3], lo cual permitió además determinar el valor del potencial normal E_o de la pareja V(IV)/V(III).³⁷



Además, Brito *et al.* ³⁷ determinaron por calorimetría los cambios de entalpía y entropía de las reacciones de hidrólisis del V(III) en las mismas condiciones experimentales (KCl 3.0 M, 25 °C).

Recientemente, Meier *et al.*,³⁸ a partir de medidas de $emf(V(III)/V(II))$, para $B = 1 - 2.5$ mM (NaCl 1.0 M, 25 °C) y medidas *UV-Vis* (430 nm) para $B = 5-10$ mM en las mismas condiciones, supusieron los complejos $[VOH^{2+}]$, $[V_2(OH)_2^{4+}]$, $[V(OH)_2^+]$, $[V_3(OH)_8^+]$ y $[V_4(OH)_{12}]$.

En fin, Buglyo *et al.*,³⁹ empleando medidas de emf (H, EV) y *UV-Vis* (430 nm) para $B = 0.5-8$ mM, $pH = 1.9-4.5$ (KCl 0.2 M, 25 °C), propusieron las especies $[VOH^{2+}]$, $[V_2(OH)_2^{4+}]$, $[V(OH)_2^+]$ y $[V_3(OH)_8^+]$.

La mayoría de los resultados de la bibliografía coinciden en que a $pH \leq 2.5$ existen exclusivamente los complejos $[VOH^{2+}]$ y $[V_2(OH)_2^{4+}]$. Sin embargo, a pH superiores está en duda cuales son las especies predominantes, es decir, $[V(OH)_2^+]$,⁴⁰ $[V_2(OH)_3^{3+}]$,^{37,35,37} $[V(OH)_2^+]$, $[V_3(OH)_8^+]$ y $[V_4(OH)_{12}]$,³⁸ $[V(OH)_2^+]$ y $[V_3(OH)_8^+]$ ³⁹ o bien, algún otro conjunto.

Recientemente G. Lubes,⁴² empleando medidas de $emf(H)$ (KCl 3.0M, 25 °C) trabajando en el intervalo de pH entre 3.5 y 6, propuso un modelo constituido por las especies VOH^{2+} , $V_2(OH)_2^{4+}$, $V(OH)_2^+$ y $V_3(OH)_8^+$, el cual es similar al de Buglyó *et al.*,³⁹ aunque los valores de las constantes de equilibrio obtenidas son algo distintas tomando en cuenta las distintas escalas de actividades utilizadas. Así mismo, igual que estos autores, tampoco encontramos evidencia del tetrámero neutro $V_4(OH)_{12}$, propuesto por Meier *et al.*³⁸

1.3. Química de los aminoácidos

Un aminoácido es una molécula que contiene tanto grupos amino y carboxílico (base débil y ácido débil respectivamente), que son de particular importancia en la bioquímica, específicamente los aminoácidos proteicos ya que, como su nombre lo indica, se encuentran en proteínas y funcionan como intermediarios en el metabolismo. Se conocen alrededor de 700 aminoácidos naturales hasta la actualidad pero los veinte

aminoácidos, **figura 3**, que se encuentran en proteínas presentan una gran versatilidad química, por lo que son ampliamente estudiados en diversos campos de la ciencia.⁴³

En los aminoácidos ocurre una reacción interna ácido-base para formar en un momento el ión bipolar conocido como *zwitterión*, **figura 4**, por lo que debido a las cargas iónicas resultantes, los aminoácidos presentan ciertas propiedades de sales y poco comunes como lo son:

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

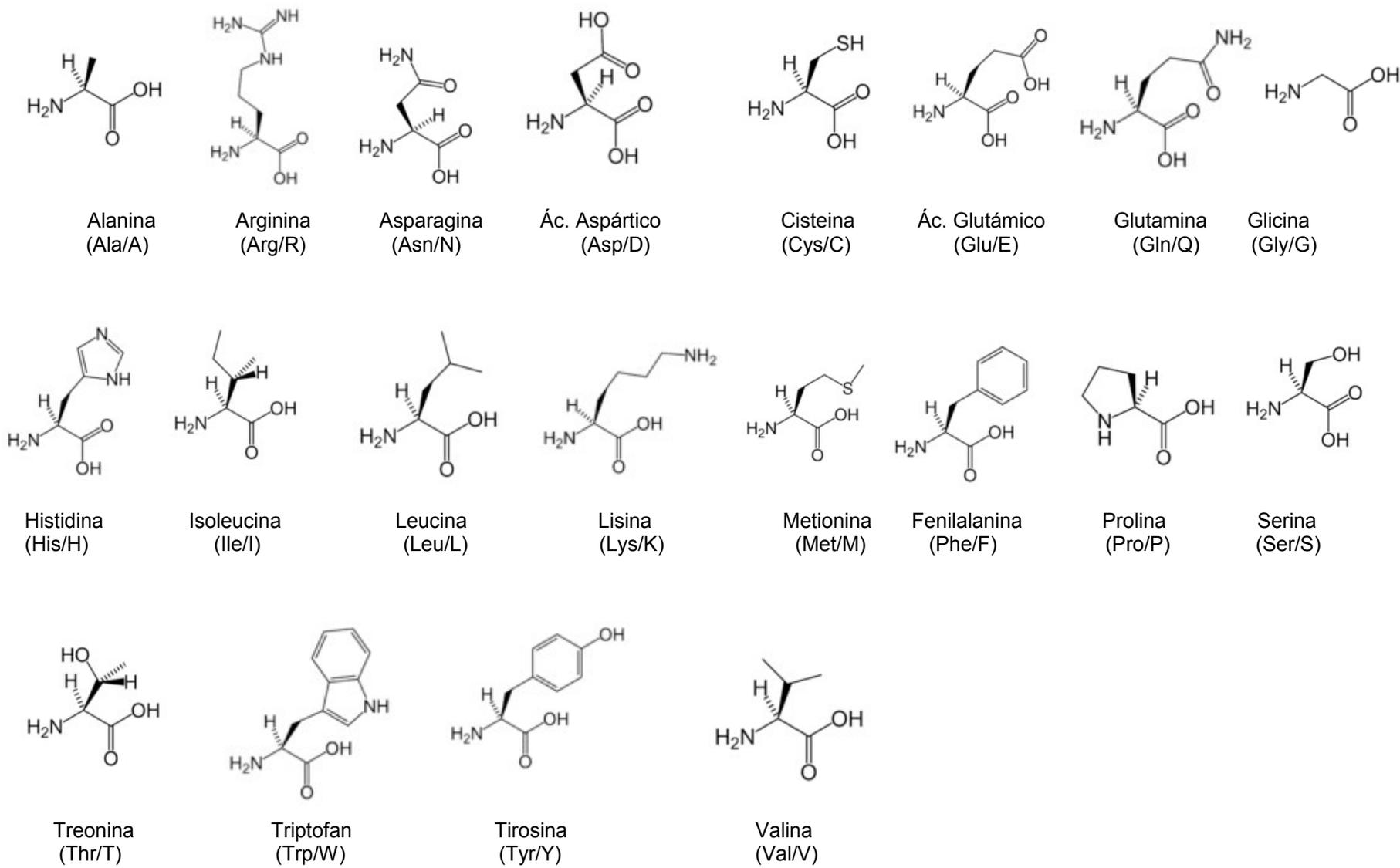


Figura 3. Estructura y abreviaciones de los 20 aminoácidos protéicos.⁴³

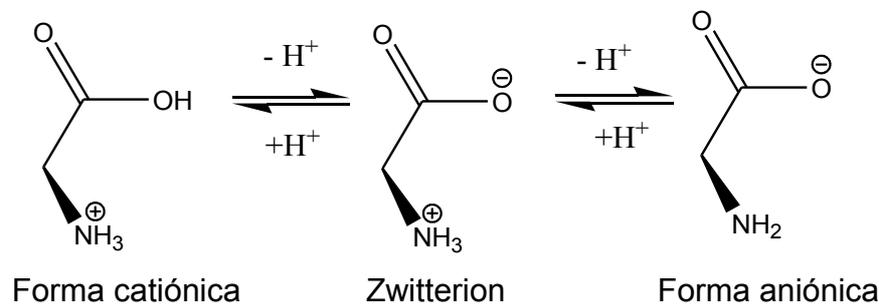


Figura 4. Reacción interna de equilibrio ácido-base de los aminoácidos.⁴³

Los aminoácidos se clasifican como esenciales, si un sistema vivo específico debe obtenerlos de su dieta (por ejemplo: leucina, lisina, valina, y treonina), o no esenciales, si puede sintetizarlos de forma interna, por ejemplo, cisteína.²¹

Los aminoácidos se agrupan en cuatro categorías según las propiedades de sus cadenas laterales, la **figura 3** muestra la diferencia en composición en el grupo radical.⁴⁴

1.3.1. Leucina

La leucina (ácido 2-amino-4-metil-pentanoico), **figura 5**, es uno de los 20 aminoácidos constituyentes de las proteínas, que tiene como cadena lateral una cadena de hidrocarburos ramificada formada por cuatro átomos de carbono. Pertenece al grupo de aminoácidos con cadenas laterales no polares (hidrófobos), y participa como promedio en un 7,5% (en relación con todos los aminoácidos) de la composición de las proteínas. Su biosíntesis parte —al igual que en el caso de la valina y la isoleucina, los otros aminoácidos con cadenas laterales no polares ramificadas— del piruvato, el producto final de la glicolisis. La leucina no puede ser sintetizada por los mamíferos, por lo que es uno de los aminoácidos esenciales. A menudo, las proteínas ligantes de ADN contienen radicales de leucina situados

espacialmente uno detrás de otro, que según se cree se unen al ADN mediante interacciones hidrófobas ("cremallera de leucina"). Su abreviatura es Leu.^{45,46}

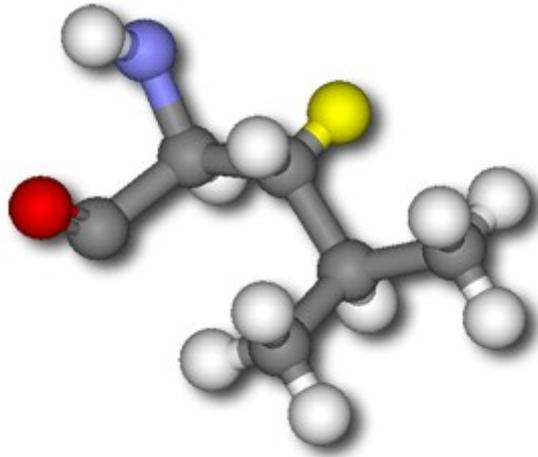


Figura 5. Estructura de la Leucina.⁴⁶

La leucina es un aminoácido apolar ramificado, no cargado a pH neutro. Su símbolo es L en código de una letra y Leu en código de tres letras. Es un aminoácido esencial.⁴⁵

Como se mencionó anteriormente, la leucina forma parte de un motivo estructural, la "leucine-zipper" (cremallera de leucina) que establece una interacción entre dos alfa-hélices de tipo "coiled coil". Esta cremallera de leucinas se encuentra en proteínas de unión al ADN reguladores de la transcripción, como c-fos y c-jun. Estas cremalleras de leucina también pueden ser importantes en la interacción entre alfa hélices de fragmentos intramembrana de proteínas de membrana. La leucina es un aminoácido ramificado, junto con la valina y la isoleucina. Los tres se degradan obteniéndose sus derivados α -cetoácidos, sustratos de un complejo multienzimático. La enfermedad de la orina de jarabe de arce es un déficit de este complejo, que conduce a la acumulación de estos derivados cetoácidos en la orina, suero y líquido cefalorraquídeo. Es una enfermedad autosómica recesiva, con degeneración neurológica progresiva, caracterizada por retraso mental grave. Por otra parte,

niveles muy bajos de estos tres aminoácidos también se relacionan con patologías neurológicas, como epilepsia, y con pérdida de peso ocurrida en la enfermedad de Huntington o en la caquexia inducida por cáncer. En la imagen los átomos de hidrógeno están en blanco, los de carbono en gris, los de nitrógeno en azul y los de oxígeno en rojo. La leucina está codificada por uno de estos seis codones: UUA, UUG, CUU, CUC, CUA, CUG.⁴⁵

De particular interés para este trabajo es el aminoácido leucina que es esencial para el ser humano. Presenta una cadena alifática hidrofóbica, **figura 6**, de molécula rígida que tiene gran importancia en el doblamiento de proteínas.

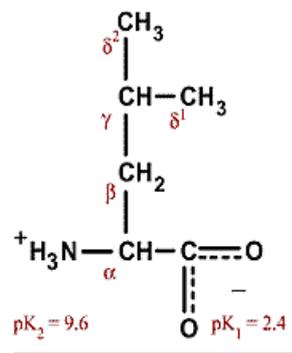


Figura 6. Estructura del aminoácido leucina (Leu), mostrando la cadena alifática hidrofóbica.⁴⁶

Existe una amplia bibliografía acerca de la determinación de las constantes de acidez de la leucina. Diversos investigadores han utilizado varios métodos, medios iónicos y diferentes temperaturas para obtenerlas, **tabla 1**.

Tabla 1. Valores de pK_a de la leucina reportados en la bibliografía en diferentes medios iónicos a diferentes temperaturas.

Medio iónico / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	Método utilizado	Referencias
KCl 0.1 M / 25	2.32	9.96	<i>emf</i> (H)	47
KCl 0.1 M / 25	-	9.58	<i>emf</i> (H)	48
KCl 0.1 M / 35	1.85	9.09	<i>emf</i> (H)	49
KCl 0.2 M / 25	2.78	9.95	<i>emf</i> (H)	44
KCl 1.0 M / 20	-	9.62	<i>emf</i> (H)	50

Se observa pequeñas diferencias en los valores de pK_{a2} de este ligando, mientras que para pK_{a2} se presenta algunas diferencias importantes. No hay referencias de los valores de pK_a obtenidas en KCl 3.0 M.

1.4. Complejos de vanadio con leucina

Después de una exhaustiva revisión bibliográfica, solo se encontró una referencia, en 1986 Kovala y col., ⁴⁴ realizó la síntesis, caracterización y determinación de la constante de equilibrio del complejo $[VC_2]Cl_2 \cdot 3H_2O$, empleando para su estudio métodos espectroscópicos, DC, IR, análisis elemental y medidas térmica gravimétrica. La constante de formación ($\log \beta_{Pqr} = 35.8$) de este complejo fue determinada por medidas de emf(H) en KCl 0.2 M a 25 °C.

En el Centro de Equilibrios en Solución, se está desarrollando un proyecto sobre la formación de complejos entre V(III), V(IV), V(V) y de valencia mixta con diferentes aminoácidos y este trabajo forma parte de ello.

2. Objetivos

Estudiar la formación de los complejos formados entre el V(III) y la leucina por medio de medidas de $emf(H)$ en KCl 3.0 M y a 25,0(5)°C, como parte de un proyecto que se está llevando a cabo en el Centro de Equilibrios en Solución, sobre la formación de complejos entre V(III), V(IV), V(V) y de valencia mixta con diferentes aminoácidos.

En primer lugar se estudió el sistema $H^+ - HC$, con el fin de determinar las constantes de acidez del ligando leucina, empleando medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ en KCl 3,0 M a 25,0(5) °C.

Y finalmente se estudió el sistema $H^+ - V(III) - HC$, con el fin de determinar las constantes de formación de los complejos formados, empleando medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ en KCl 3,0 M a 25,0(5) °C.

3. Metodología experimental

3.1. Reactivos y disoluciones

Se emplearon los siguientes reactivos:

- HCl ampolla Fixanal Riedel-de Haën 0.100M
- KOH ampolla Fixanal Riedel-de Haën 0.100M
- KCl (Merck p.a.)
- Leucina (Merck p.a.)
- $\text{VO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck p.a.)

A partir de los reactivos se prepararon las siguientes disoluciones:

- ❖ **{mi}** \equiv disolución de medio iónico 3.0 M. Se empleó por pesada de KCl seco a 110 °C, disolución en agua y aforo en atmósfera de N_2 .
- ❖ **{H}** \equiv disolución de (K, H) Cl 3.0 M, se empleó por pesada del KCl, previa adición de la ampolla de HCl; se aforó y normalizó frente a la solución básica **{OH}**.
- ❖ **{OH}** \equiv disolución de K(OH, Cl) 3.0 M, igualmente por pesada y dilución del KCl, previa adición de la ampolla de KOH, la disolución se aforó en atmósfera de N_2 y normalizada frente a ftalato ácido de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$).
- ❖ **{VO²⁺}** \equiv disolución de V(IV) que se preparó por pesada de la sal $\text{VO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (sulfato de vanadilo pentahidratado).
- ❖ **{V³⁺}** \equiv se preparó a partir de la disolución **{VO²⁺}** reduciendo con H_2 en un reactor provisto de un electrodo de malla de Pt platinado, según la reacción [4].
$$q \text{VO}^{2+} + (q - p) \text{H}^+ + q/2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{V}_q(\text{OH})_p^{3q-p} + (q - p) \text{H}_2\text{O} \quad [4]$$

- ❖ La leucina se empleó por pesada directa del producto comercial seco.

3.2. Instrumentos de medida

Se empleó un electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer pHC2401-8, potenciómetro Orion 420 A+, termostato de agua CES y material volumétrico respectivamente calibrado.

3.3. Medidas de *emf*(H)

Las medidas de fuerzas electromotrices (*emf* (H)) se realizaron empleando el método potenciométrico; hasta el momento resulta ser el método más conveniente para la determinación de constantes de estabilidad ya 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 REF // S / EV, donde REF = KCl 3.0 M / KCl 3.0 M, AgCl / Ag, S es la disolución problema en equilibrio y EV es el electrodo de vidrio.

A 25 °C el potencial (mV) de la pila REF // S / EV viene dado por la ecuación [5], siendo E_o el potencial normal y J, una constante relacionada con el potencial de la unión líquida //.

$$E = E_o + J h + 59.16 \log h \quad [5]$$

Ahora bien, en disoluciones que sólo contengan ácido o base fuerte, se cumple el balance de H⁺ [6].⁵¹

$$h = \mathbf{H} + K_w h^{-1} \quad [6]$$

A $pH < 6$ se tiene que $h = \mathbf{H}$ y la ecuación [5] se transforma en la [7].

$$E - 59.16 \log \mathbf{H} = E_o + J \mathbf{H} \quad [7]$$

En consecuencia, se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila REF // S / EV valorando una alícuota de la solución {H} por adiciones sucesivas de la disolución {OH}, hasta alcanzar el punto de equivalencia.⁵¹

3.4. Procedimiento de medida

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

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

Se realizaron varios experimentos, cada uno de los cuales comprendieron dos etapas. La *etapa 1*, una titulación ácido-base fuerte, que permitió determinar los parámetros E_o y J de la pila REF // **S** / EV. En el estudio del sistema H⁺ - V(III)-leucina, después de culminar la *etapa 1*, en la *etapa 2* se agregó una cantidad pesada del ligando y al disolverse completamente, se agregó un volumen de la disolución de **{V³⁺}**, añadiendo entonces desde una bureta porciones de la disolución **{H}**, con la finalidad de determinar la estequiometría (p, q, r) y las constantes de estabilidad β_{pqr} de las especies formadas.

Finalmente, cabe mencionar que las relaciones ligando:metal **R** empleados en el presente trabajo experimental fueron 2 y 4.

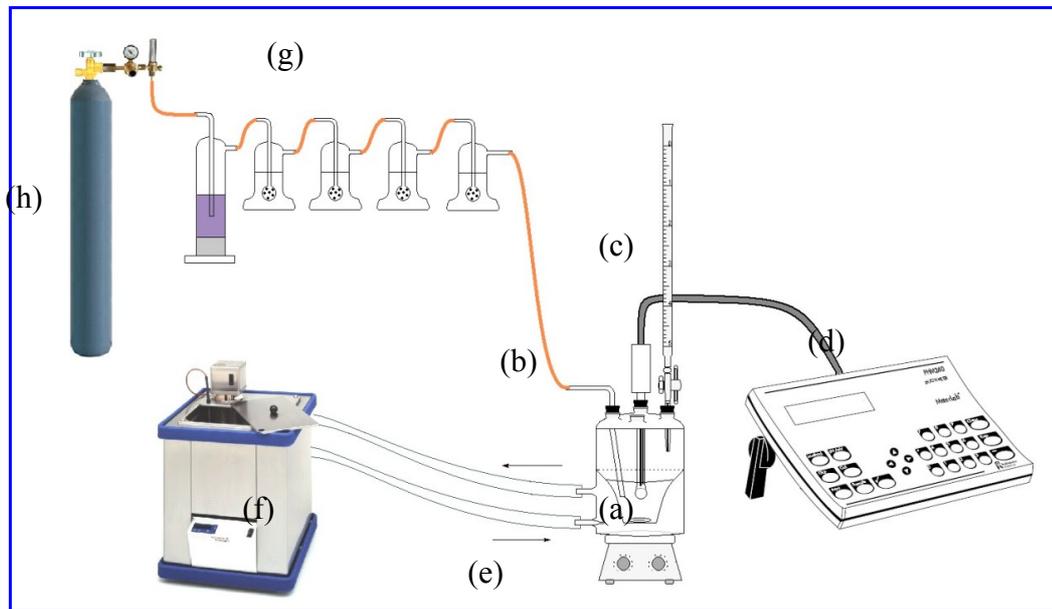


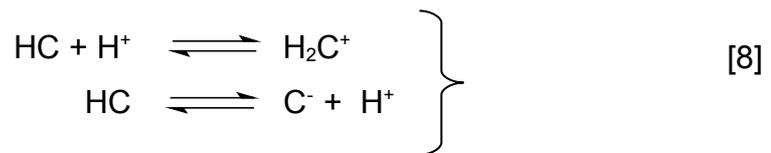
Figura 7. Esquema del equipo empleado: (a) celda de reacción, (b) electrodo de vidrio con referencia interna, (c) bureta, (d) pHímetro, (e) sistema de agitación, (f) termostato de agua, (g) frascos lavadores y (h) bombona de N_2 .

4. Análisis de datos

4.1. Nivel de reacciones

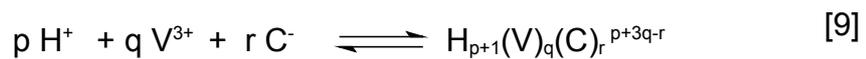
4.1.1. Sistema H⁺ - leucina

Para determinar las constantes de acidez de la leucina se empleó el esquema de reacciones [8].



4.1.2. Sistema H⁺ - V³⁺ - leucina

En el caso de las constantes de formación de los complejos β_{pqr} del sistema H⁺ - V³⁺ - leucina, se empleó la reacción general [9].



4.2. Tratamiento de los datos

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

Para la *etapa 1* se minimizó la función [10] para obtener así los valores definitivos de E_o y J de la pila REF // **S** / EV.

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

Los datos de la etapa 2: para el sistema H⁺-HC fueron analizados minimizando la función [11], mientras que para la etapa 2 del sistema H⁺-V³⁺-C⁻,

fueron analizados minimizando las funciones [11] – [15], donde θ_C , θ_B , θ_{Bf} y θ_{Cf} son las funciones de formación [16] - [19].

$$U_2 = \sum (\theta_C - \theta_C^*)^2 \quad [11]$$

$$U_3 = \sum (\theta_B - \theta_B^*)^2 \quad [12]$$

$$U_4 = \sum (\theta_{Bf} - \theta_{Bf}^*)^2 \quad [13]$$

$$U_5 = \sum (\theta_{Cf} - \theta_{Cf}^*)^2 \quad [14]$$

$$U_6 = \sum (E - E^*)^2 \quad [15]$$

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

$$\theta_B = (\mathbf{H} - h) / \mathbf{B} \quad [16]$$

$$\theta_C = (\mathbf{H} - h) / \mathbf{C} \quad [17]$$

$$\theta_{Bf} = (\mathbf{H} - h - (\sum \sum p c_{p01} + \sum \sum p c_{pq0})) / (\mathbf{B} - \sum \sum c_{p01}) \quad [18]$$

$$\theta_{Cf} = (\mathbf{H} - h - (\sum \sum p c_{p01} + \sum p c_{pq0})) / (\mathbf{C} - \sum \sum c_{p01}) \quad [19]$$

θ_B y θ_C son el n° medio de protones asociados por mol de metal y ligando, respectivamente.

Puesto que las sumas de mínimos cuadrados [11] - [15] se pueden considerar una función [20] de las constantes de estabilidad β_{pqr} , y de los posibles errores

$$U = U ((\beta_{pqr})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [20]$$

sistemáticos cometidos en la determinación de los parámetros E_0 y J de la ecuación [5] o bien, en las concentraciones totales H, B y C de los reactivos involucrados, variando sistemáticamente la combinación de nk especies y nks errores, se podría encontrar el modelo $(p, q, r, \beta_{pq})_{nk}$ que en el último término, incluya todas las especies

razonablemente posibles, hasta alcanzar un mínimo para [20] o bien, para la desviación típica o estándar [21], siendo n el número de puntos experimentales.

$$\sigma (\theta) = \sqrt{\frac{U}{n - nk}} \quad [21]$$

Para el análisis de las funciones [18] y [19] se empleó el programa LETAGROP/FONDO.⁵³ Este programa se comenzó a desarrollar hace años en este laboratorio, para analizar sistemas con especies de poca capacidad coordinativa. Este análisis consiste en separar aquellas contribuciones de reacciones conocidas que ocurren en el sistema y que consumen o liberan protones, como es el caso de las reacciones ácido – base del ligando y las reacciones de hidrólisis del metal, considerando así solo la parte que interesa, que son las reacciones de formación de complejo bajo estudio.

5.Resultados y discusión

5.1. Sistema H⁺ - leucina (HC)

Las constantes de acidez del sistema H^+ - leucina fueron determinadas de acuerdo a las reacciones [8]. La **figura 8** se muestra los datos de $\theta_c(\text{pH})$, los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida suponiendo el modelo y las constantes dadas en la **tabla 2**.

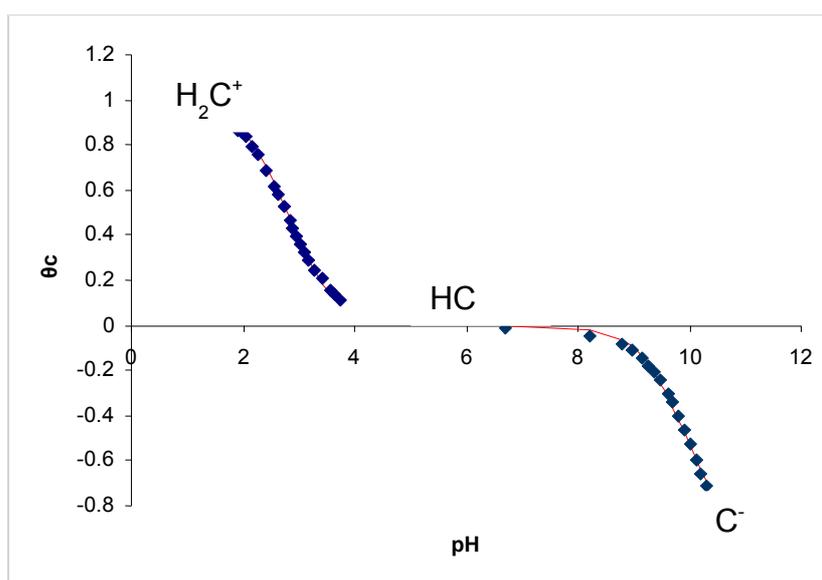


Figura 8. Datos $\theta_c(\text{pH})$ del sistema H^+ - leucina.

Se observa un buen ajuste de los datos experimentales con el modelo teórico formado por las especies H_2C^+ , HC y C^- , lo cual viene reflejado en el valor de la dispersión $\sigma(\theta_c)$ y en los errores estimados ($\pm 3\sigma$) de los pK_a de la leucina.

Tabla 2. Constantes de acidez del sistema H^+ - leucina (KCl 3.0M, 25.0(5) °C).

Especies	pK _a
H ₂ C ⁺	2.78(2)
HC	9.95(2)
σ(θ _c)	0,02 ₁

En la **figura 8**, se observa una inflexión acentuada para $\theta_c = 0$, donde predomina la especie HC, así como dos tendencias para $\theta_c \sim 1$ y -1 , que corresponden, respectivamente, a la toma de un H⁺ por la especie neutra HC para formar el catión H₂C⁺, el cual predomina a pH ácidos y la pérdida del mismo para formar el ión C⁻, que predomina a pH básicos. Con los valores dados en la tabla anterior fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies para este sistema **figura 9**.

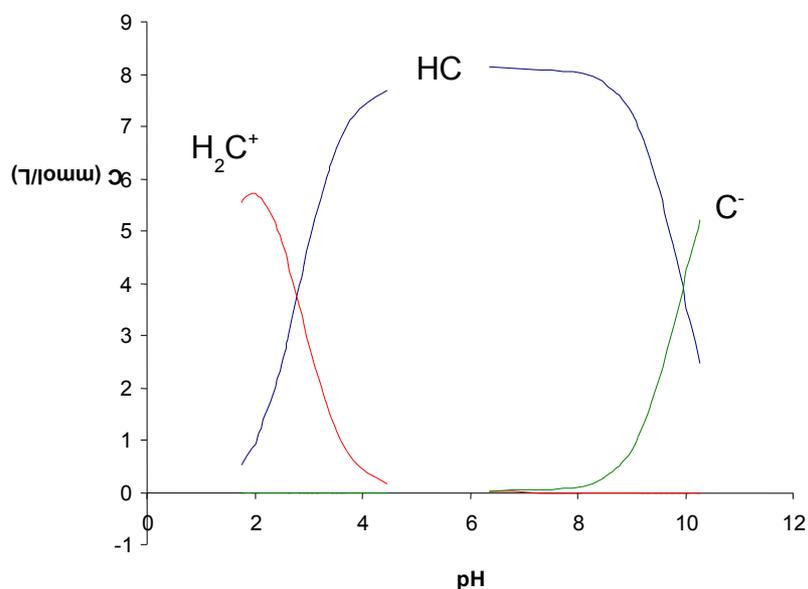


Figura 9. Diagrama de distribución de las especies del sistema H⁺ - leucina (KCl 3.0 M, 25 °C).

Se puede observar que la leucina en sus formas HC y como ión dipolar HC[±] en equilibrio, predomina en el intervalo $2.5 \leq pH \leq 9.5$. El catión H₂C⁺ es mayoritario a $pH \leq 2.5$ y la especie básica domina a $pH > 9.5$.

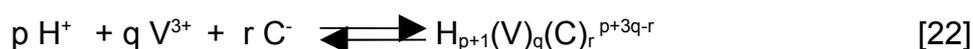
La **tabla 3** reúne a modo comparativo los valores de los *pKa* obtenidos en este trabajo con los reportados en la bibliografía, se observa gran similitud entre ellos, las pequeñas diferencias pueden atribuirse a las escalas de actividad empleadas, o bien a los errores experimentales indeterminados o la naturaleza del reactivo empleado.

Tabla 3. Valores de *pK_a* de la leucina reportados en la bibliografía en diferentes medios iónicos a diferentes temperaturas, empleando medidas de *emf(H)*.

Medio iónico / °C	<i>pKa1</i>	<i>pKa2</i>	Referencias
KCl 0.1 M / 25	2.32	9.96	47
KCl 0.1 M / 25	-	9.58	48
KCl 0.1 M / 35	1.85	9.09	49
KCl 0.2 M / 25	2.78	9.95	44
KCl 1.0 M / 20	-	9.62	50
KCl 3.0 M / 25	2.78	9.95	Este trabajo

5.2. Sistema H⁺ - V³⁺ - leucina

Las constantes de equilibrio del sistema H⁺ - V³⁺ - leucina (HC) fueron determinadas de acuerdo al esquema de reacción [22].



La **tabla 4**, reúne las condiciones de trabajo empleadas en el estudio de este sistema.

Tabla 4. Condiciones experimentales empleadas en el estudio del sistema H⁺ - V³⁺ - leucina (KCl 3.0M, 25.0(5) °C).

n° experimentos	S	T	B	R	pH	θ _c
4	vmL{V ³⁺ } + g HC	H ⁺	6.3(2) mM	2, 4	2,7 – 4,4	0 – 1.8

Los datos obtenidos fueron analizados empleando el programa LETAGROP y LETAGROP/FONDO, minimizando las funciones de formación, θ_c, θ_B, θ_{cf}, θ_{Bf} y E(vmL). La **figura 10** muestra los datos θ_c(pH) que mejor ajustaron para las relaciones **R** 2 y 4 empleadas en este sistema.

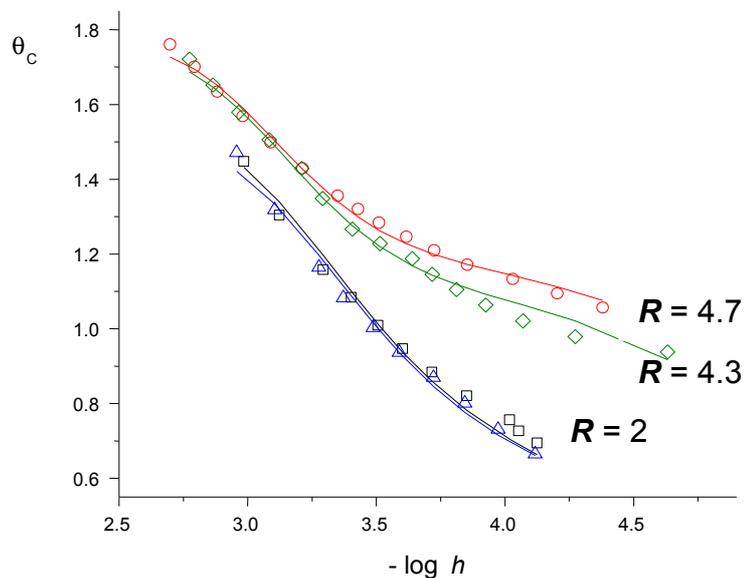


Figura 10. Datos $\theta_c(\log h)$ del sistema $H^+ - V^{3+}$ - leucina (KCl 3.0 M, 25.0(5) °C) para las relaciones $R = 2$ y 4.

Los puntos de la figura representan los datos experimentales y las curvas de trazo continuo fueron construidas suponiendo el modelo y los valores de β_{pqr} dados en la **tabla 5**, en la cual se presenta el modelo que mejor ajustó los datos, formado por las especies $[HCV]^{3+}$, $[HVC_2]^{2+}$, $[VC_3]$, $[H_2VC_3]^{2+}$ y $[HVC_3]^+$.

De la **figura 10** se deduce, un buen ajuste de los datos con el modelo propuesto. A medida que se incrementa el valor de R , las curvas se separan favoreciendo la formación de las especies $[HVC_2]^{2+}$, $[VC_3]$, $[H_2VC_2]^{2+}$ y $[HVC_3]^+$, las cuales predominan a $pH > 3.5$.

Tabla 5. Constantes de equilibrio β_{pqr} de los complejos (p, q, r) del sistema $H^+ - V^{3+} -$ leucina obtenidas en KCl 3.0 M a 25 °C, según las reacciones:



Especies	Log $\beta_{pqr}(3\sigma)$			
[HVC] ³⁺	22.17(5)	22.19(5)	22.20(6)	22.22(4)
[HVC ₂] ²⁺	30.3(1)	30.26(0.09)	30.32(1)	30.31(0.09)
VC ₃	30.1(3)	32.0(<32.3)	31.8(<32.2)	32.0(<32.4)
[H ₂ VC ₃] ²⁺	41.69(0.08)	41.74(0.09)	41.70(0.08)	41.77(8)
[HVC ₃] ⁺	36.9(2)	36.89(0.08)	37.13(1 ₄)	37.10(29)
$\sigma(\theta_B)$	0,08			
$\sigma(\theta_c)$		0,024		
$\sigma(\theta_{Bf})$			0,07 ₃	
$\sigma(\theta_{cf})$				0,04

Se observa que la menor dispersión fue obtenida para la función de formación $\sigma(\theta_c)$. Los valores de las constantes de formación de las especies, como el [VC₃] y el complejo [HVC₃]⁺, fueron obtenidos en un intervalo, pudiendo ser atribuido a la zona de predominancia de éstos complejos, a $pH \geq 4.2$, donde en algunos casos, al aumentar el valor de **R**, se presentaron serios problemas de precipitación, o bien formación de espuma, ya que la leucina en el medio de KCl 3.0M tiende a tener características de surfactante, imposibilitando obtener buenos datos en esa región.

En la **figura 11**, se muestran los datos obtenidos minimizando la función θ_B ; los cuales tienen un comportamiento similar a los mostrados en la **figura 10**.

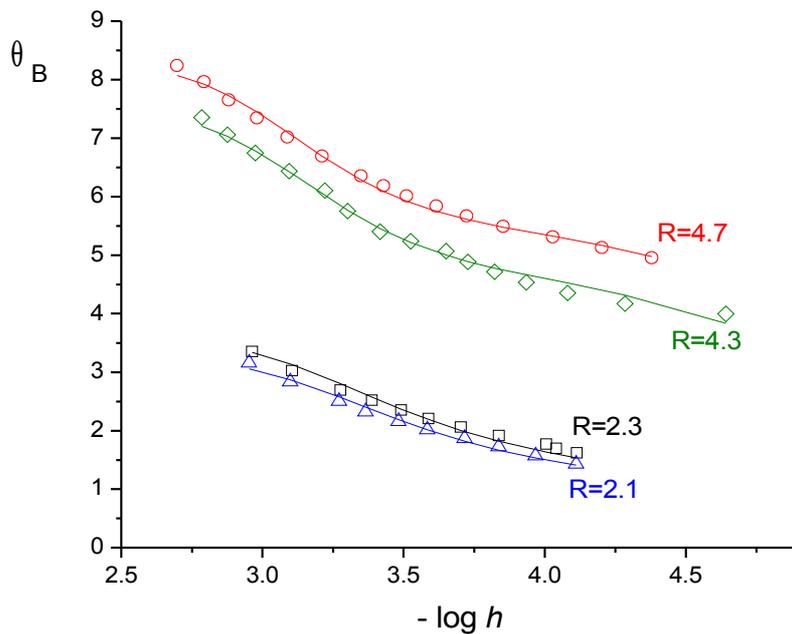


Figura 11. Datos $\theta_B(-\log h)$ del sistema $H^+ - V^{3+}$ - leucina (KCl 3.0 M, 25.0(5) °C) para las relaciones $R = 2$ y 4.

A partir de las constantes dadas en la **tabla 5**, se construyeron los correspondientes diagramas de distribución de especies, **figuras 12 y 13**.

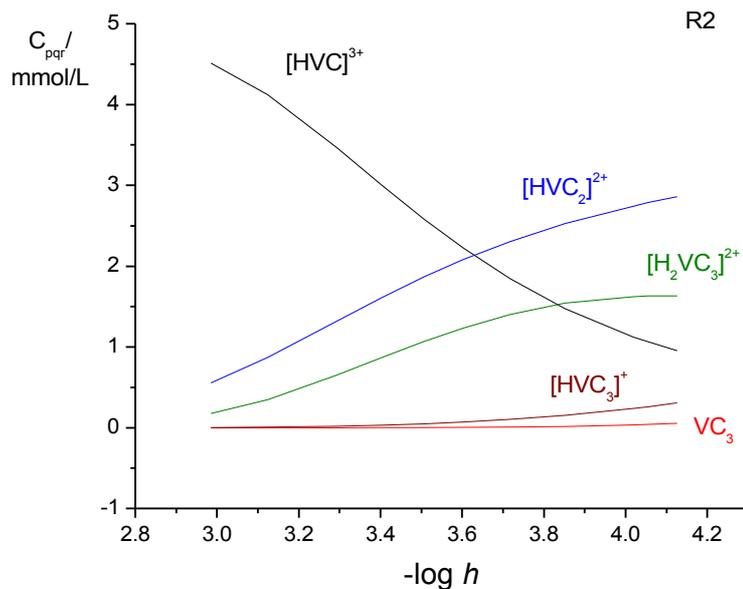


Figura 12. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V^{3+}$ - leucina (KCl 3.0 M, 25.0(5) °C) para $R = 2$.

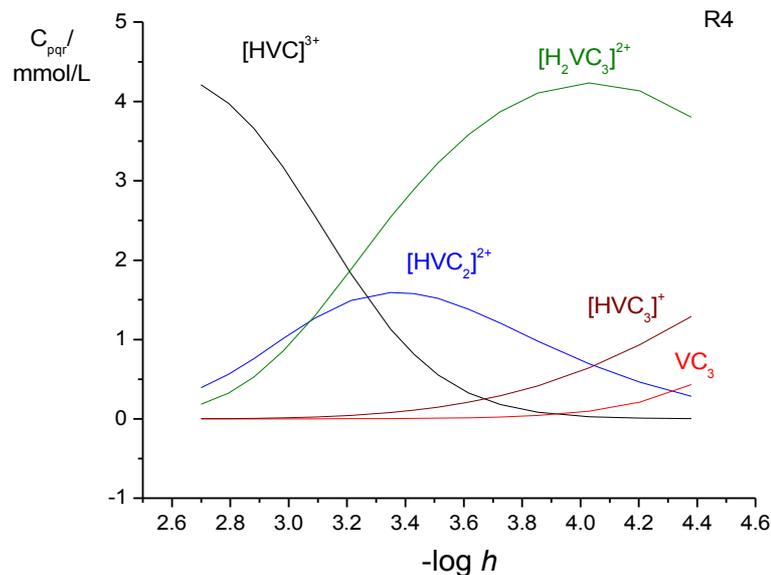


Figura 13. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V^{3+} - \text{leucina}$ (KCl 3.0 M, 25.0(5) °C) para $R = 4$.

Se observa que para $R = 2$, el complejo mayoritario es el $[HCV]^{3+}$ en el intervalo $3.0 \geq \text{pH} \geq 3.6$. Se observa además que las especies $[HVC_2]^{2+}$, $[HVC_3]^+$ y $[H_2VC_2]^{2+}$, incrementan su proporción al pasar de la relación $R = 2$ a 4.

La concentración del complejo $[VC_3]$, es bastante baja respecto a los restantes complejos.

Finalmente, cabe mencionar que se realizaron otros experimentos variando las relaciones R y valorando con base a fin de tener información en la zona básica infructuosamente.

A modo comparativo, en la **tabla 6**, se presentan las constantes obtenidas por Kovala y col.,⁴⁴ y las reportadas en este trabajo.

Tabla 6. Valores comparativos de las constantes de equilibrio β_{pqr} de los complejos (P, q, r) del sistema $H^+ - V^{3+}$ - leucina obtenidas en KCl 3.0 M y las reportadas por Kovala a 25 °C en KCl 0.2M.

Especies	Log $\beta_{pqr}(3\sigma)$	
[HVC] ³⁺	22,2(1)	-
[HVC ₂] ²⁺	30,3(1)	35.8
[VC ₃]	31,8(<32,4)	-
[H ₂ VC ₃] ²⁺	41,6(2)	-
[HVC ₃] ⁺	36,9(<37,2)	-
Ref.	Este trabajo KCl 3.0 M/25 °C	Kovala y col. ⁴⁴ KCl 0.2 M/25 °C

Se observan grandes diferencias en cuanto al modelo obtenido por Kovala y el reportado en este trabajo. El objetivo del trabajo de Kovala era realizar la síntesis de complejos entre el V^{3+} y algunos aminoácidos (entre ellos la leucina) y su caracterización empleando métodos espectroscópicos. Kovala realizó además medidas de *emf(H)* y solo logra obtener una especie [HVC₂]²⁺. Al comparar el valor de la constante β_{pqr} de éste complejo en ambos trabajos se observa alguna diferencia, atribuída a la escala de actividades empleadas.

A continuación, se presenta una propuesta de las posibles estructuras de los complejos.

En la **figura 14**, se muestra la posible estructura del complejo $[\text{HVC}_2]^{2+}$, uno de los ligandos se une al centro metálico a través del átomo de N del grupo amino y el otro forma un anillo quelato a través del grupo carboxílico y del grupo amino de una de las moléculas de leucina.

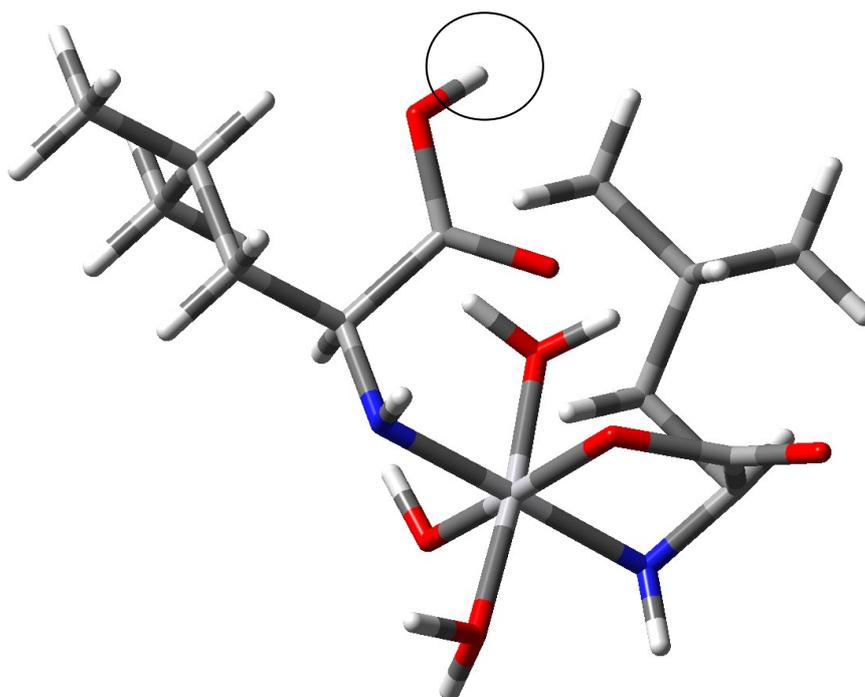


Figura 14. Posible estructura del complejo $[\text{HVC}_2]^{3+}$.

En la **figura 15**, se muestra la posible estructura del complejo $[\text{H}_2\text{VC}_3]^{2+}$, donde se propone dos enlaces ligando:metal a través de los átomos de nitrógeno de ambas moléculas de leucina y la formación de un anillo quelato con otra molécula de leucina.

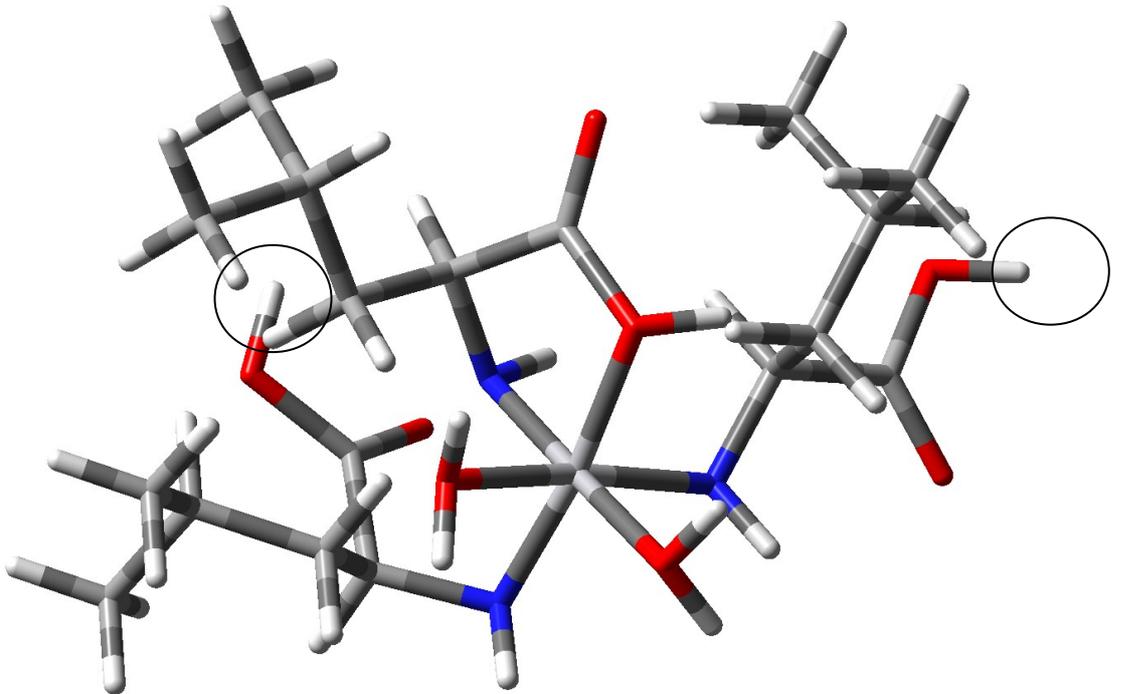


Figura 15. Posible estructura del complejo $[\text{H}_2\text{VC}_3]^{2+}$.

En la **figura 16**, se muestra la posible estructura del complejo $[HVC_3]^+$, donde se presenta la formación de dos anillos quelatos y una molécula de leucina unida al centro metálico por el átomo de nitrógeno.

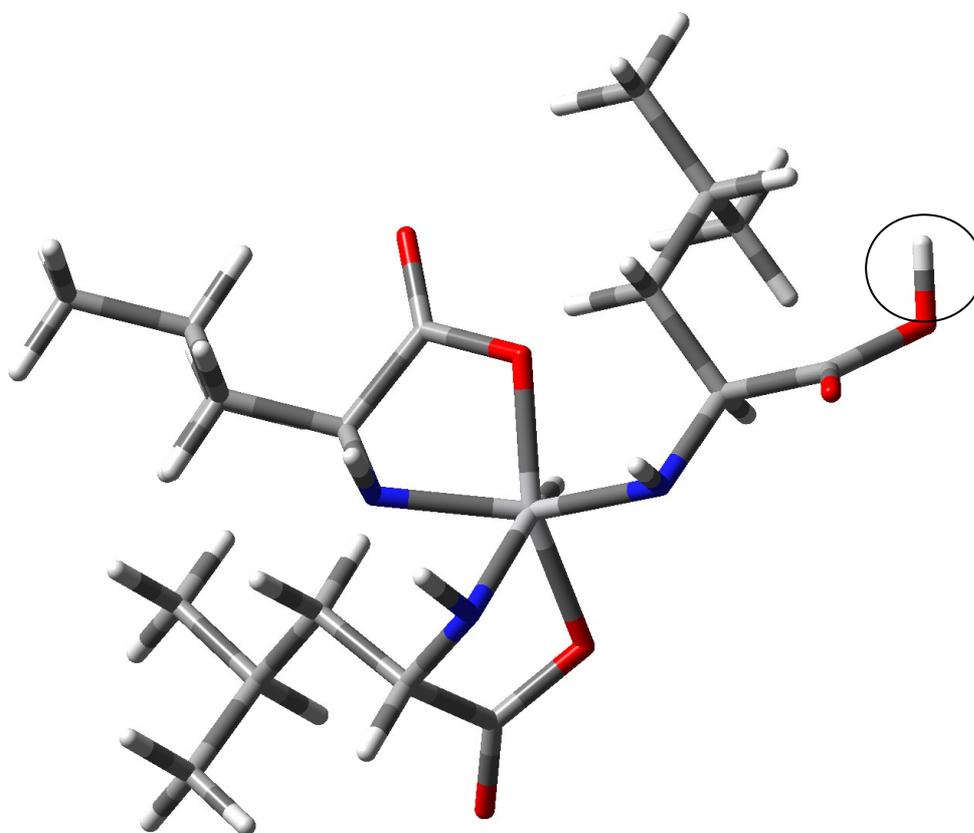


Figura 16. Posible estructura del complejo $[HVC_3]^+$.

En la **figura 17**, se muestra la posible estructura del complejo $[VC_3]$, donde se presenta la formación de tres anillos quelatos.

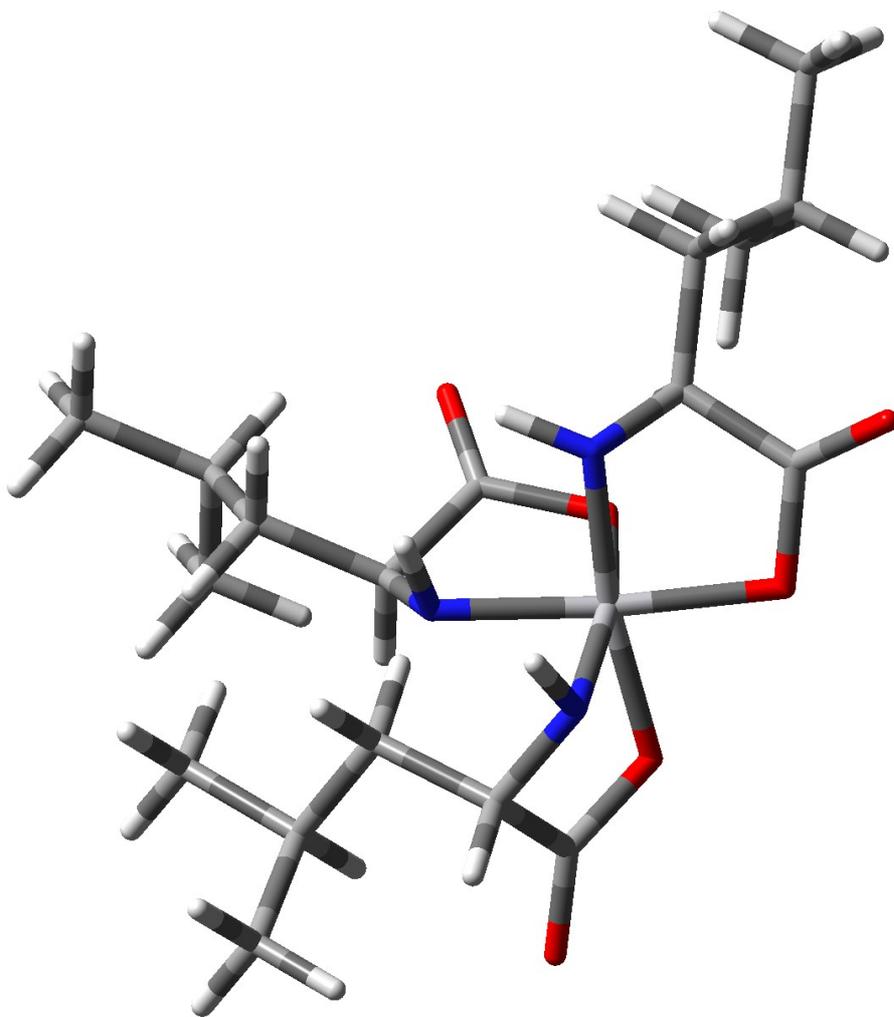


Figura 17. Posible estructura del complejo $[VC_3]$.

En la **figura 18** se muestra la posible estructura del complejo $[\text{HVC}]^{3+}$, donde presenta una molécula de leucina unida al centro metálico por el átomo de nitrógeno.

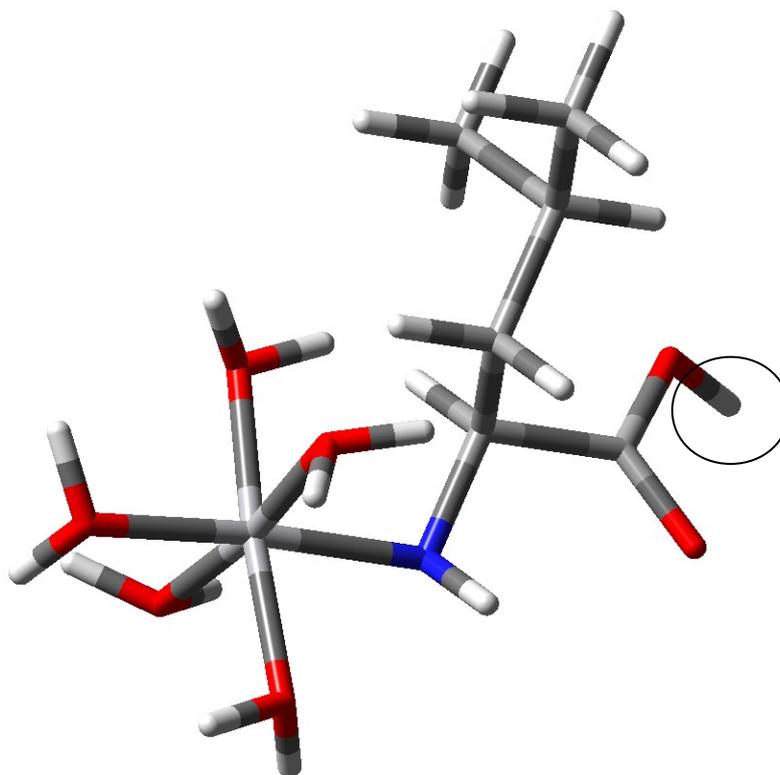


Figura 18. Posible estructura del complejo $[\text{HVC}]^{3+}$.

6. Conclusiones

- Se determinaron las constantes de acidez del aminoácido leucina por medio de medidas de fuerza electromotriz $emf(H)$ empleando como medio iónico KCl 3.0M y a 25.0(5)°c, obteniéndose como resultado los valores de $pK_{a1} = 2.78$ y $pK_{a2} = 9.95$ (**tabla 2**) los cuales son de la misma orden de magnitud que los reportados en la bibliografía, específicamente por Lehninger⁴⁷.
- Mediante el estudio de la formación de complejos del sistema $H^+ - V(III) - Leu$ por medio de medidas de fuerza electromotriz $emf(H)$ en las condiciones de trabajo previamente establecidas (KCl 3.0, 25.0(5)°c), se determinó la presencia de los siguientes complejos: $[HVC]^{3+}$, $[HVC_2]^{2+}$, VC_3 , $[HVC_3]^+$, $[H_2VC_3]^{2+}$; con las constantes de estabilidad $\beta = 22.19(5)$, $30.26(9)$, $32.0(<32.3)$, $36.89(8)$ y $41.74(9)$ respectivamente.

7. Bibliografía

1. F. Brito, *An. Fis. Quím.* (Madrid), 62, 193 (1966).
2. J. Gandeboeuf y P. Souchay, *J. Chim. Phys.*, 56, 358 (1959).
3. F. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th. Edition, Interscience Pub. (1988).
4. F. Brito y D. Lewis, *Arkiv kemi*, 26, 401 (1967).
5. L. Pajdowski, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 433 (1966).
6. Jezowska-Trzebiatowska y X. Wajda, *Bull. Polon. Sci.*, 6, 249 (1954).
7. A. Lybing, *Arkiv kemi*, 6, 21 (1953); Boeri y J. Ehrenberg, *Arch. Biochem. Biophys.*, 50, 404 (1954).
8. Crans D.C., Smee J.J., Gaidanauskas E., Yang L., *Chem. Rev.*, 104, 849-902 (2004).
9. Kan Kanamori, *Coordination Chemistry Reviews* 237, 147–161 (2003).
10. L. Petit y K. Powell, *Stability Constants Database*, IUPAC and Academic Software, UK, (1999).
11. Melchior M., Rettig S.J., Liboiron B., Thompson K.H., Yuen V.G., Mcneill J.H., Orvig C., *Inorg. Chem.*, 40, 4686-4690 (2001).
12. Evangelou A., Karkabounas S., Kalpousos G., Malamas M., Liasko R., Stefanou, Vlahos A. T., *Cancer Lett.*, 119, 221-227 (1997).
13. Pajdowski L., Karwecka Z., *Rocz. Chem.*, 44(10), 1957 (1970).
14. Bukietynska K., Krot-Lacina K., *Polyhedron*, 20, 2353-2361 (2001).
15. Konstantatos J., Kalatzis G., Vrachnou-Astra E., Katakis D., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2461-2468 (1985).
16. Maeda H., Kanamori K., Michibata H., Kono T., Okamoto Ken-Ichi., Hidaka, *J. Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 66, 790-796 (1993).
17. Martell A.E., Smith.M., Motekaitis R.J. Nist, *Critical Stability Constants of Metal Complexes Database*, US Department of Commerce, Gaithersburg, MD (1993).
18. Castillo M., Ramirez E., *Transition Met. Chem.*, 9, 268-270 (1984).
19. Meier, R., Boddin, M., Mitzanheim S., Kanamori K., *Metal Ions in Biological system.*, 31, 45-88 (1995).
20. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, A. Gili, S. Dominguez, E. Chinaea, R. Hernandez, M.T. Armas, E. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58, 501, (2005).

21. Thompson, Catherine., Orvig, Chris. *Coordination Chemistry Reviews.*, 221, 1033-1053 (2001).
22. Papaioannou, A., Manos, M., Karkabounas S., Liasko R., Evangelou A., Corria, I., Kalfakakou V., Pessoa J., Kkabanos T., *Journal of Inorganic Chem.*, 98, 959-968 (2004).
23. Kanamori K., Ookubo Y., Ino K., Kawai K., Michibata H., *Inorg.Chem.*, 30, 3832-3836 (1991).
24. Pajdowski L., Jezowska-Trzebiatowska, B. *Inorg. Nucl.Chem.*, 28, 443-446 (1966).
25. B. Jezowska-Trzebiatowska y L. Pajdowski, *Roc. Chem*, 31, 769 (1957).
26. B. Jezowska-Trzebiatowska y L. Pajdowski, 5ICCC, Londres, (1959), abstr. 129.
27. L. Pajdowski, citado por B. Jezowska-Trzebiatowska y L. Pajdowski, *Roc. Chem*, 34, 787 (1960).
28. F. Brito, citado por L.G. Sillén, *Proc. Robert A Welch Found.*, Houston, Texas, 1962; L.G. Sillén y A. Martel, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Special Publication n° 17, The Chemical Society, Londres (1964), p. 47.
29. T. Newton y F. Backer, *Inorg. Chem.*, 3, 569 (1964).
30. L. Pajdowski, *Roc. Chem*, 37, 1363 (1963).
31. L. Pajdowski, en *Theory and Structure of Complex Compounds*, Pergamieo Press Oxford, (1964), p. 590.
32. L. Mulay y P. Selwood, *J. Am. Chm. Soc*, 77, 2693 (1955).
33. G. Haight, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 663 (1962).
34. D. Mellor, *J. Roy. Soc. N. S. Wales*, 7, 145 (1943).
35. S. Mateo y F. Brito, *An. Fís. Quím. (Madrid)*, 64, 115 (1968).
36. N. Ingri y L.G. Sillén, *Acta Chem. Scand.*, 15, 1981 (1961).
37. F. Brito, J. Ascanio, J. Gonçalves y M. Francescetto, *An. Quím. (Madrid)*, 79B, 319.
38. R. Meier, M. Boldin, S. Mitzenhein y K. Kanamori, *Metal Ions Biol. Syst.*, 31, 45 (1995).
39. P. Buglyo, D. Crans, E. Nagy, R. Lindo, L. Smee, W. Jin M. Godzala y G. Willsky, *Inorg. Chem.*, 44, 5416 (2005).

40. D. Rehder, *Angew. Chem., Int. Engl.*, 30,148 (1991).
42. G. Lubes, Complejos de Vanadio(III). Hidrólisis del Ion V^{3+} a pH > 3 (KCl 3.0 M, 25 °C). TEG. Facultad de Ciencias UCV (2006).
43. Nelson D.L., Cox M.M., *Lehninger Principles of Biochemistry*, 3rd ed, Worth Publishers (2000).
44. Kolvala D., Demertzis M., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, I, 558. (1986).
45. M. Pine, *Química Orgánica*, 4^a ed., McGraw-Hill, México (1988).
46. Lehninger, *Bioquímica*, Ediciones Omega S.A, 7° ed., Barcelona, España (1983).
47. Sóvágó I., Kiss T., Gergely A, *Pure & Appl.Chem.*,65,1029 (1993).
48. M ShoukryM., *J.Inorg.Biochem.*,48, 271 (1992).
49. Sekhon B., Singh P., Chopra S., *Indian J.Chem.*,9,485 (1971).
50. Perrin D., *J.Chem.Soc.*,290 (1959).
51. G. Biederman y L. Sillén, *Arkiv. Kemi.*, 5, p. 425 (1952).
52. Sillén L., Warsquist O., *Arkiv. Kemi.*, **31** p. 315 (1962).

8. Apéndices

Apéndice 1. Tablas de datos para el sistema H⁺ - leucina.

Experimento 1

Hs= 0.065M Cs= 0.00808M [OH]= -0.0995 M V₀= 19.96 mL E₀= (380.45 ± 0.05) J= (3.50 ± 0.02)

V (mL)	E (mV)	pH	θ _c	θ* _c	fel
0.99	-132.8	8.691	0.0777	-0.0522	-0.1300
1.09	159.4	3.751	0.1132	0.0970	-0.0163
1.14	165.3	3.651	0.1369	0.1190	-0.0179
1.19	170.4	3.565	0.1601	0.1415	-0.0186
1.29	178.5	3.428	0.2060	0.1842	-0.0218
1.39	187.7	3.273	0.2440	0.2442	0.0002
1.49	193.0	3.183	0.2868	0.2843	-0.0025
1.59	197.7	3.104	0.3282	0.3229	-0.0053
1.68	201.8	3.034	0.3630	0.3587	-0.0043
1.78	207.3	2.941	0.3922	0.4093	0.0171
1.88	210.7	2.884	0.4290	0.4416	0.0126
1.98	213.9	2.830	0.4641	0.4725	0.0084
2.18	220.0	2.727	0.5269	0.5318	0.0050
2.38	225.8	2.629	0.5778	0.5874	0.0096
2.57	230.7	2.546	0.6193	0.6327	0.0135
2.97	239.3	2.399	0.6887	0.7070	0.0183
3.46	247.4	2.262	0.7541	0.7680	0.0139
3.96	254.1	2.149	0.7938	0.8114	0.0176
4.45	259.0	2.065	0.8387	0.8390	0.0003
4.95	263.5	1.989	0.8562	0.8614	0.0051
5.44	267.2	1.926	0.8675	0.8778	0.0102
5.94	270.2	1.875	0.8937	0.8898	-0.0039
6.93	275.3	1.788	0.9154	0.9080	-0.0075
7.92	279.4	1.718	0.9205	0.9206	0.0001

Experimento 2

Hs= -0.002M Cs= 0.00787M [OH]= -0.0996 M V₀= 20.01 mL E₀= (380.37 ± 0.05) J= (12.10 ± 0.02)

V (mL)	E (mV)	pH	θ _c	θ* _c	fel
0.05	118.0	4.451	0.0516	0.0210	-0.0306
0.10	139.9	4.081	0.0773	0.0478	-0.0295
0.15	152.4	3.870	0.1025	0.0756	-0.0269
0.20	161.1	3.723	0.1273	0.1029	-0.0244
0.25	167.9	3.608	0.1516	0.1300	-0.0216
0.30	173.4	3.515	0.1758	0.1562	-0.0196
0.35	178.3	3.432	0.1992	0.1830	-0.0162
0.40	182.4	3.363	0.2226	0.2081	-0.0146
0.50	189.6	3.241	0.2677	0.2580	-0.0097
0.60	195.6	3.139	0.3113	0.3052	-0.0061
0.70	200.8	3.052	0.3531	0.3497	-0.0034
0.79	205.5	2.972	0.3863	0.3924	0.0061
0.89	209.7	2.901	0.4241	0.4319	0.0078
0.99	214.5	2.820	0.4526	0.4782	0.0257
1.19	221.3	2.705	0.5162	0.5443	0.0281
1.39	227.1	2.607	0.5731	0.5995	0.0264
1.59	232.3	2.519	0.6212	0.6470	0.0258
1.98	240.7	2.378	0.6996	0.7172	0.0176
2.48	249.6	2.228	0.7575	0.7818	0.0244
2.97	255.9	2.122	0.8117	0.8207	0.0090
3.46	261.3	2.031	0.8376	0.8494	0.0118
3.96	265.6	1.958	0.8690	0.8695	0.0005
4.95	272.1	1.849	0.9307	0.8955	-0.0352

5.94	277.3	1.762	0.9523	0.9129	-0.0394
------	-------	-------	--------	--------	---------

Experimento 3

Hs= 0.065M Cs= 0.00741M [OH]= -0.0996 M V₀= 19.96 mL E₀= (380.04 ± 0.05) J= (27.53 ± 0.02)

V (mL)	E (mV)	pH	θ _c	θ* _c	fel
0.10	115.4	4.431	0.0199	0.0219	0.0021
0.15	136.6	4.073	0.0472	0.0487	0.0015
0.20	148.6	3.870	0.0741	0.0755	0.0014
0.25	157.2	3.725	0.1006	0.1025	0.0019
0.30	163.9	3.611	0.1266	0.1290	0.0024
0.35	169.5	3.517	0.1521	0.1556	0.0034
0.40	174.1	3.439	0.1776	0.1806	0.0029
0.50	181.5	3.314	0.2282	0.2272	-0.0010
0.60	187.9	3.207	0.2766	0.2734	-0.0032
0.70	194.7	3.092	0.3175	0.3289	0.0113
0.79	199.5	3.011	0.3546	0.3712	0.0166
0.99	207.0	2.885	0.4419	0.4412	-0.0007
1.19	214.0	2.767	0.5173	0.5087	-0.0086
1.39	219.9	2.668	0.5870	0.5654	-0.0216
1.59	225.3	2.577	0.6467	0.6157	-0.0310
1.78	230.8	2.485	0.6799	0.6645	-0.0154
1.98	235.0	2.415	0.7257	0.6995	-0.0261
2.48	244.0	2.265	0.8105	0.7667	-0.0438
2.97	251.6	2.140	0.8414	0.8145	-0.0269

3.46	257.4	2.044	0.8670	0.8454	-0.0216
3.96	262.5	1.961	0.8660	0.8688	0.0027
4.95	269.9	1.840	0.8723	0.8974	0.0250
5.94	275.4	1.752	0.8752	0.9146	0.0394

Experimento 4

Hs= -0.004M Cs= 0.00714M [OH]= -0.0996 M V₀= 20.85 mL E₀= (379.93 ± 0.05) J= (6.34 ± 0.02)

V (mL)	E (mV)	pH	θ _c	θ* _c	fel
0.00	-43.0	7.237	0.0095	-0.0019	-0.0114
0.10	-108.6	8.346	-0.0603	-0.0243	0.0360
0.30	-169.0	9.367	-0.1970	-0.2073	-0.0103
0.35	-174.8	9.465	-0.2311	-0.2469	-0.0158
0.39	-179.8	9.550	-0.2581	-0.2848	-0.0268
0.49	-186.0	9.655	-0.3265	-0.3364	-0.0099
0.59	-193.4	9.780	-0.3941	-0.4034	-0.0094
0.69	-200.3	9.896	-0.4610	-0.4694	-0.0084
0.79	-206.2	9.996	-0.5275	-0.5267	0.0008
0.89	-212.4	10.101	-0.5928	-0.5862	0.0066
0.99	-218.0	10.196	-0.6575	-0.6379	0.0196
1.09	-223.6	10.290	-0.7208	-0.6866	0.0341
1.19	-230.7	10.410	-0.7797	-0.7428	0.0369

Experimento 5

Hs= 0.065M Cs= 0.00739M [OH]= -0.0996 M V₀= 19.96 mL E₀= (380.87 ± 0.05) J= (3.49 ± 0.02)

V (mL)	E (mV)	pH	θ _c	θ* _c	fel
0.00	-4.2	6.691	-0.0125	-0.0004	0.0121
0.05	-103.4	8.223	-0.0460	-0.0184	0.0276
0.10	-137.1	8.790	-0.0791	-0.0647	0.0144
0.15	-147.4	8.963	-0.1124	-0.0934	0.0190
0.20	-158.4	9.149	-0.1454	-0.1365	0.0089

0.25	-165.0	9.260	-0.1785	-0.1697	0.0088
0.30	-171.4	9.368	-0.2115	-0.2078	0.0037
0.35	-178.6	9.490	-0.2441	-0.2577	-0.0136
0.44	-185.5	9.607	-0.3033	-0.3123	-0.0089
0.49	-191.3	9.705	-0.3354	-0.3627	-0.0272
0.59	-197.4	9.808	-0.4007	-0.4191	-0.0184
0.69	-203.1	9.904	-0.4656	-0.4739	-0.0083
0.79	-209.5	10.012	-0.5294	-0.5361	-0.0067
0.89	-215.6	10.116	-0.5922	-0.5944	-0.0021
0.99	-220.7	10.202	-0.6549	-0.6412	0.0137
1.09	-226.6	10.301	-0.7153	-0.6922	0.0232

Experimento 6

Hs= 0.065M Cs= 0.00814M [OH]= -0.0996 M V₀= 19.96 mL E₀= (380.91 ± 0.05) J= (1.40 ± 0.02)

V (mL)	E (mV)	pH	θ _c	θ* _c	fel
0.00	-4.2	6.373	0.0079	-0.0000	-0.0079
0.05	-103.4	8.094	-0.0226	-0.0137	0.0089
0.10	-137.1	8.664	-0.0529	-0.0492	0.0037
0.15	-147.4	8.838	-0.0833	-0.0717	0.0116
0.20	-158.4	9.024	-0.1136	-0.1060	0.0076
0.25	-165.0	9.135	-0.1439	-0.1329	0.0109
0.30	-171.4	9.243	-0.1741	-0.1644	0.0097
0.35	-178.6	9.365	-0.2040	-0.2065	-0.0026
0.39	-185.5	9.482	-0.2275	-0.2540	-0.0265
0.49	-191.3	9.580	-0.2879	-0.2991	-0.0112
0.59	-197.4	9.683	-0.3479	-0.3511	-0.0033
0.69	-203.1	9.779	-0.4076	-0.4032	0.0044
0.79	-209.5	9.887	-0.4664	-0.4643	0.0022
0.89	-215.6	9.991	-0.5248	-0.5236	0.0012
0.99	-220.7	10.077	-0.5829	-0.5727	0.0102
1.09	-226.6	10.177	-0.6396	-0.6277	0.0118
1.19	-232.4	10.275	-0.6951	-0.6788	0.0163

Apéndice 2. Tablas de datos para el sistema $H^+ - V^{3+}$ - leucina. Cálculos de θ_c .

Experimento 7

Hs= 0.065M Cs= 0.0013 M [OH]= -0.1053 M V_0 = 22.94 mL E_0 = (379.68 \pm 0.05) J= (8.86 \pm 0.02)

V (mL)	E (mV)	pH	θ_c	θ'_c	fel
0.00	149.9	4.126	0.6936	0.6638	-0.0298
0.10	154.2	4.054	0.7263	0.6907	-0.0356
0.19	156.3	4.019	0.7561	0.7050	-0.0511
0.39	166.2	3.852	0.8202	0.7819	-0.0383
0.59	174.2	3.717	0.8837	0.8593	-0.0244
0.79	181.0	3.603	0.9467	0.9376	-0.0091
0.99	186.7	3.507	10.093	10.120	0.0028
1.23	192.9	3.403	10.835	11.003	0.0169
1.48	199.4	3.294	11.586	11.966	0.0380
1.97	209.6	3.124	13.036	13.394	0.0358
2.47	218.0	2.985	14.478	14.317	-0.0161

Experimento 8

Hs= 0.065M Cs= 0.0012 M [OH]= -0.1053 M V₀= 22.94 mL E₀= (379.63 ± 0.05) J= (11.12 ± 0.02)

V (mL)	E (mV)	pH	θ _c	θ [*] c	fel
0.00	149.8	4.118	0.6645	0.6608	-0.0038
0.19	158.3	3.974	0.7312	0.7149	-0.0163
0.39	166.0	3.844	0.8008	0.7757	-0.0251
0.59	173.2	3.722	0.8697	0.8451	-0.0245
0.79	181.0	3.590	0.9367	0.9352	-0.0015
0.99	187.0	3.489	10.036	10.148	0.0112
1.23	193.9	3.372	10.822	11.141	0.0319
1.48	199.5	3.277	11.639	11.968	0.0329
1.97	209.7	3.105	13.188	13.343	0.0155
2.47	218.4	2.958	14.712	14.214	-0.0498

Experimento 9

Hs= 0.065M Cs= 0.0027 M [OH]= -0.0995 M V₀= 22.94 mL E₀= (379.71 ± 0.05) J= (9.46 ± 0.02)

V (mL)	E (mV)	pH	θ _c	θ [*] c	fel
0.00	132.6	4.380	10.562	10.757	0.0195
0.24	143.0	4.204	10.938	11.119	0.0181
0.49	153.3	4.030	11.327	11.419	0.0093
0.74	163.7	3.854	11.709	11.719	0.0010
0.99	171.3	3.725	12.091	11.982	-0.0109
1.23	177.7	3.617	12.454	12.267	-0.0187
1.48	183.9	3.512	12.828	12.626	-0.0201

1.73	188.8	3.429	13.202	12.987	-0.0214
1.97	193.5	3.350	13.555	13.402	-0.0153
2.47	201.6	3.213	14.285	14.267	-0.0018
2.96	208.9	3.090	14.981	15.144	0.0163
3.46	215.3	2.981	15.679	15.900	0.0222
3.95	221.2	2.882	16.339	16.507	0.0167
4.45	226.4	2.794	17.000	16.933	-0.0067
4.94	232.0	2.699	17.597	17.266	-0.0331

Experimento 10

Hs= 0.065M Cs= 0.0025 M [OH]= -0.0995 M V₀= 22.94 mL E₀= (379.89 ± 0.05) J= (26.04 ± 0.02)

V (mL)	E (mV)	pH	θ_c	θ^*c	fel
0.00	115.4	4.633	0.9372	0.9176	-0.0196

0.24	136.6	4.274	0.9780	10.207	0.0427
0.49	148.6	4.071	10.204	10.635	0.0430
0.74	157.2	3.926	10.627	10.928	0.0300
0.99	163.9	3.813	11.049	11.182	0.0133
1.23	169.5	3.718	11.453	11.436	-0.0017
1.48	174.1	3.640	11.874	11.688	-0.0185
1.73	181.5	3.515	12.277	12.194	-0.0083
1.97	187.9	3.407	12.658	12.757	0.0099
2.47	194.7	3.292	13.477	13.501	0.0024
2.96	199.5	3.211	14.282	14.101	-0.0181
3.46	207.0	3.084	15.055	15.057	0.0001
3.95	214.0	2.966	15.784	15.886	0.0102
4.45	219.9	2.866	16.516	16.464	-0.0051
4.94	225.3	2.775	17.206	16.866	-0.0340

Apéndice 3. Tablas de datos para el sistema H^+ - V^{3+} - leucina. Cálculos de θ_{cf} .

Experimento 7

Hs= 0.065M Cs= 0.0013 M [OH]= -0.1053 M V₀= 22.94 mL E₀= (379.68 ± 0.05) J= (8.86 ± 0.02)

V (mL)	E (mV)	pH	θ _{cf}	θ* _{cf}	fel
0.00	149.9	4.135	0.6092	0.5724	-0.0369
0.10	154.2	4.063	0.6259	0.5827	-0.0432
0.19	156.3	4.028	0.6482	0.5876	-0.0606
0.39	166.2	3.861	0.6605	0.6116	-0.0488
0.59	174.2	3.727	0.6687	0.6334	-0.0352
0.79	181.0	3.612	0.6741	0.6554	-0.0187
0.99	186.7	3.516	0.6823	0.6775	-0.0048
1.23	192.9	3.412	0.6924	0.7065	0.0141
1.48	199.4	3.304	0.6955	0.7434	0.0479
1.97	209.6	3.134	0.7588	0.8132	0.0544
2.47	218.0	2.994	0.9086	0.8731	-0.0354

Experimento 8

Hs= 0.065M Cs= 0.0012 M [OH]= -0.1053 M V₀= 22.94 mL E₀= (379.63 ± 0.05) J= (11.12 ± 0.02)

V (mL)	E (mV)	pH	θ _{cf}	θ* _{cf}	fel
0.00	149.8	4.124	0.5902	0.5846	-0.0056
0.19	158.3	3.980	0.6245	0.6050	-0.0195
0.39	166.0	3.850	0.6549	0.6248	-0.0302
0.59	173.2	3.728	0.6768	0.6457	-0.0311
0.79	181.0	3.596	0.6781	0.6729	-0.0052
0.99	187.0	3.495	0.6878	0.6985	0.0107
1.23	193.9	3.378	0.6935	0.7341	0.0406
1.48	199.5	3.284	0.7229	0.7684	0.0456
1.97	209.7	3.111	0.8141	0.8394	0.0253
2.47	218.4	2.964	0.9880	0.8978	-0.0902

Experimento 9

Hs= 0.065M Cs= 0.0027 M [OH]= -0.0995 M V₀= 22.94 mL E₀= (379.71 ± 0.05) J= (9.46 ± 0.02)

V (mL)	E (mV)	pH	θ _{cf}	θ* _{cf}	fel
0.00	132.6	4.385	0.4982	0.5173	0.0190
0.24	143.0	4.209	0.5416	0.5588	0.0172
0.49	153.3	4.035	0.5802	0.5868	0.0066
0.74	163.7	3.859	0.6072	0.6045	-0.0027
0.99	171.3	3.730	0.6334	0.6128	-0.0206
1.23	177.7	3.622	0.6525	0.6185	-0.0340
1.48	183.9	3.517	0.6626	0.6248	-0.0378
1.73	188.8	3.434	0.6741	0.6317	-0.0424
1.97	193.5	3.355	0.6741	0.6410	-0.0331
2.47	201.6	3.218	0.6753	0.6669	-0.0084
2.96	208.9	3.095	0.6680	0.7047	0.0367
3.46	215.3	2.987	0.6904	0.7506	0.0602
3.95	221.2	2.887	0.7486	0.8008	0.0522
4.45	226.4	2.799	0.8727	0.8466	-0.0262
4.94	232.0	2.704	10.208	0.8909	-0.1299

Experimento 10

Hs= 0.065M Cs= 0.0025 M [OH]= -0.0995 M V₀= 22.94 mL E₀= (379.89 ± 0.05) J= (26.04 ± 0.02)

V (mL)	E (mV)	pH	θ _{cf}	θ* _{cf}	fel
0.00	115.4	4.631	0.4631	0.4359	-0.0272
0.24	136.6	4.273	0.4922	0.5449	0.0527
0.49	148.6	4.070	0.5234	0.5808	0.0574
0.74	157.2	3.925	0.5546	0.5971	0.0425
0.99	163.9	3.811	0.5857	0.6059	0.0201
1.23	169.5	3.717	0.6132	0.6118	-0.0014
1.48	174.1	3.639	0.6444	0.6164	-0.0280
1.73	181.5	3.514	0.6358	0.6257	-0.0101
1.97	187.9	3.406	0.6137	0.6377	0.0239
2.47	194.7	3.291	0.6468	0.6579	0.0111
2.96	199.5	3.209	0.7126	0.6787	-0.0339
3.46	207.0	3.083	0.7157	0.7234	0.0076
3.95	214.0	2.964	0.7390	0.7780	0.0390
4.45	219.9	2.865	0.8347	0.8292	-0.0055

4.94	225.3	2.773	0.9811	0.8740	-0.1071
------	-------	-------	--------	--------	---------

Apéndice 4. Tablas de datos para el sistema $H^+ - V^{3+}$ - leucina. Cálculos de θ_b .

Experimento 7

Hs= 0.065M Cs= 0.0013 M [OH]= -0.1053 M $V_0= 22.94$ mL $E_0= (379.68 \pm 0.05)$ $J= (8.86 \pm 0.02)$

V (mL)	E (mV)	pH	θ_b	θ^*b	fel
0.00	149.9	4.114	16.220	15.329	-0.0890
0.10	154.2	4.041	16.975	15.990	-0.0985
0.19	156.3	4.006	17.663	16.338	-0.1325
0.39	166.2	3.838	19.142	18.196	-0.0945
0.59	174.2	3.703	20.607	20.054	-0.0553
0.79	181.0	3.588	22.058	21.922	-0.0136
0.99	186.7	3.492	23.499	23.687	0.0188
1.23	192.9	3.387	25.207	25.767	0.0560
1.48	199.4	3.277	26.934	28.013	0.1079
1.97	209.6	3.105	30.257	31.286	0.1029
2.47	218.0	2.963	33.550	33.348	-0.0202

Experimento 8

Hs= 0.065M Cs= 0.0012 M [OH]= -0.1053 M $V_0= 22.94$ ml $E_0= (379.63 \pm 0.05)$ $J= (11.12 \pm 0.02)$

V (mL)	E (mV)	pH	θ_b	θ^*b	fel
0.00	149.8	4.111	14.328	14.108	-0.0219
0.19	158.3	3.968	15.757	15.313	-0.0444
0.39	166.0	3.837	17.250	16.657	-0.0592
0.59	173.2	3.716	18.726	18.183	-0.0543

0.79	181.0	3.584	20.162	20.149	-0.0013
0.99	187.0	3.482	21.596	21.877	0.0281
1.23	193.9	3.366	23.279	24.018	0.0739
1.48	199.5	3.271	25.030	25.789	0.0760
1.97	209.7	3.099	28.346	28.707	0.0361
2.47	218.4	2.952	31.606	30.540	-0.1066

Experimento 9

Hs= 0.065M Cs= 0.0027 M [OH]= -0.0995 M V₀= 22.94 ml E₀= (379.71 ± 0.05) J= (9.46 ± 0.02)

V (mL)	E (mV)	pH	θ _b	θ* _b	fel
0.00	132.6	4.379	49.517	49.770	0.0254
0.24	143.0	4.203	51.277	51.675	0.0398
0.49	153.3	4.029	53.094	53.255	0.0161
0.74	163.7	3.853	54.881	54.796	-0.0085
0.99	171.3	3.724	56.664	56.106	-0.0558
1.23	177.7	3.616	58.361	57.492	-0.0869
1.48	183.9	3.511	60.108	59.216	-0.0892
1.73	188.8	3.429	61.855	60.926	-0.0928
1.97	193.5	3.349	63.506	62.876	-0.0630
2.47	201.6	3.212	66.917	66.914	-0.0003
2.96	208.9	3.089	70.172	70.980	0.0808
3.46	215.3	2.981	73.429	74.464	0.1035
3.95	221.2	2.881	76.516	77.247	0.0731
4.45	226.4	2.793	79.604	79.200	-0.0404
4.94	232.0	2.698	82.394	80.729	-0.1664

Experimento 10

Hs= 0.065M Cs= 0.0025 M [OH]= -0.0995 M V₀= 22.94 ml E₀= (379.89 ± 0.05) J= (26.04 ± 0.02)

V (mL)	E (mV)	pH	θ _b	θ* _b	fel
0.00	115.4	4.642	39.964	38.312	-0.1651
0.24	136.6	4.284	41.710	43.209	0.1499
0.49	148.6	4.081	43.527	45.276	0.1749
0.74	157.2	3.935	45.339	46.653	0.1314
0.99	163.9	3.822	47.147	47.809	0.0662
1.23	169.5	3.728	48.875	48.928	0.0053

1.48	174.1	3.650	50.676	50.020	-0.0657
1.73	181.5	3.525	52.406	52.176	-0.0230
1.97	187.9	3.417	54.040	54.557	0.0517
2.47	194.7	3.302	57.549	57.697	0.0148
2.96	199.5	3.220	61.001	60.231	-0.0770
3.46	207.0	3.094	64.319	64.279	-0.0039
3.95	214.0	2.975	67.449	67.817	0.0367
4.45	219.9	2.876	70.592	70.305	-0.0287
4.94	225.3	2.784	73.561	72.050	-0.1511

Apéndice 5. Tablas de datos para el sistema $H^+ - V^{3+}$ - leucina. Cálculos de θ_{bf} .

Experimento 7

Hs= 0.065M Cs= 0.0013 M [OH]= -0.1053 M $V_0= 22.94$ ml $E_0= (379.68 \pm 0.05)$ $J= (8.86 \pm 0.02)$

V (mL)	E (mV)	pH	θ_{bf}	θ^*_{bf}	fel
0.00	149.9	4.126	13.145	12.336	-0.0808
0.10	154.2	4.054	13.309	12.383	-0.0926
0.19	156.3	4.019	13.666	12.393	-0.1273
0.39	166.2	3.852	13.253	12.338	-0.0915
0.59	174.2	3.717	12.706	12.164	-0.0542
0.79	181.0	3.603	12.083	11.932	-0.0151
0.99	186.7	3.507	11.540	11.686	0.0146
1.23	192.9	3.403	10.894	11.382	0.0488
1.48	199.4	3.294	10.064	11.049	0.0984
1.97	209.6	3.124	0.9637	10.574	0.0938
2.47	218.0	2.985	10.550	10.297	-0.0253

Experimento 8

Hs= 0.065M Cs= 0.0012 M [OH]= -0.1053 M $V_0= 22.94$ ml $E_0= (379.63 \pm 0.05)$ $J= (11.12 \pm 0.02)$

V (mL)	E (mV)	pH	θ_{bf}	θ^{*bf}	fel
0.00	149.8	4.118	12.173	11.817	-0.0356
0.19	158.3	3.974	12.499	11.898	-0.0601
0.39	166.0	3.844	12.629	11.874	-0.0754
0.59	173.2	3.722	12.469	11.765	-0.0704
0.79	181.0	3.590	11.729	11.556	-0.0173
0.99	187.0	3.489	11.217	11.339	0.0122
1.23	193.9	3.372	10.468	11.051	0.0583
1.48	199.5	3.277	10.196	10.809	0.0613
1.97	209.7	3.105	10.172	10.422	0.0249
2.47	218.4	2.958	11.335	10.202	-0.1133

Experimento 9

Hs= 0.065M Cs= 0.0027 M [OH]= -0.0995 M V₀= 22.94 ml E₀= (379.71 ± 0.05) J= (9.46 ± 0.02)

V (mL)	E (mV)	pH	θ_{bf}	θ^{*bf}	fel
0.00	132.6	4.380	14.713	15.110	0.0396
0.24	143.0	4.204	15.736	16.031	0.0295
0.49	153.3	4.030	16.468	16.514	0.0046
0.74	163.7	3.854	16.653	16.558	-0.0096
0.99	171.3	3.725	16.780	16.307	-0.0473
1.23	177.7	3.617	16.629	15.916	-0.0713
1.48	183.9	3.512	16.072	15.388	-0.0685
1.73	188.8	3.429	15.567	14.871	-0.0696
1.97	193.5	3.350	14.697	14.310	-0.0387
2.47	201.6	3.213	13.004	13.238	0.0233
2.96	208.9	3.090	11.240	12.264	0.1023
3.46	215.3	2.981	10.270	11.503	0.1233
3.95	221.2	2.882	10.026	10.948	0.0922
4.45	226.4	2.794	10.802	10.591	-0.0211
4.94	232.0	2.699	11.799	10.337	-0.1462

Experimento 10

Hs= 0.065M Cs= 0.0025 M [OH]= -0.0995 M V₀= 22.94 ml E₀= (379.89 ± 0.05) J= (26.04 ± 0.02)

V (mL)	E (mV)	pH	θ_{bf}	θ^*_{bf}	fel
0.00	115.4	4.633	14.018	13.103	-0.0915
0.24	136.6	4.274	14.492	15.598	0.1107
0.49	148.6	4.071	14.968	16.231	0.1263
0.74	157.2	3.926	15.408	16.307	0.0899
0.99	163.9	3.813	15.812	16.151	0.0339
1.23	169.5	3.718	16.067	15.884	-0.0183
1.48	174.1	3.640	16.394	15.572	-0.0822
1.73	181.5	3.515	15.224	14.932	-0.0292
1.97	187.9	3.407	13.722	14.250	0.0528
2.47	194.7	3.292	13.199	13.411	0.0212
2.96	199.5	3.211	13.472	12.784	-0.0688
3.46	207.0	3.084	11.839	11.873	0.0034
3.95	214.0	2.966	10.760	11.160	0.0400
4.45	219.9	2.866	11.006	10.708	-0.0297
4.94	225.3	2.775	11.976	10.423	-0.1553

Apéndice 6. Tablas de datos para el sistema $H^+ - V^{3+}$ - leucina. Diagramas de especies.

Experimento 7

$H_s = 0.065M$ $C_s = 0.0013 M$ $[OH] = -0.1053 M$ $V_0 = 22.94 ml$ $E_0 = (379.68 \pm 0.05)$ $J = (8.86 \pm 0.02)$

pH	7	8	9	10	11
4.088	4.315	1.384	0.003	0.092	0.016
3.887	4.411	1.225	0.001	0.112	0.012
3.745	4.514	1.072	0.001	0.116	0.009
3.583	4.689	0.863	0.000	0.105	0.006
3.449	4.856	0.673	0.000	0.084	0.003
3.322	5.014	0.494	0.000	0.059	0.002
3.192	5.146	0.332	0.000	0.035	0.001
3.082	5.213	0.223	0.000	0.020	0.000

Experimento 8

Hs= 0.065M Cs= 0.0012 M [OH]= -0.1053 M V₀= 22.94 ml E₀= (379.63 ± 0.05) J= (11.12 ± 0.02)

pH	7	8	9	10	11
4.126	0.952	2.861	0.057	1.630	0.308
4.054	1.064	2.785	0.041	1.632	0.262
4.019	1.123	2.740	0.035	1.623	0.240
3.852	1.475	2.525	0.015	1.541	0.155
3.717	1.845	2.306	0.008	1.402	0.103
3.603	2.222	2.083	0.004	1.236	0.070
3.507	2.581	1.869	0.002	1.068	0.049
3.403	3.003	1.611	0.001	0.867	0.031
3.294	3.463	1.324	0.000	0.651	0.018
3.124	4.122	0.871	0.000	0.350	0.007
2.985	4.513	0.552	0.000	0.177	0.002

Experimento 9

Hs= 0.065M Cs= 0.0027 M [OH]= -0.0995 M V₀= 22.94 ml E₀= (379.71 ± 0.05) J= (9.46 ± 0.02)

pH	7	8	9	10	11
4.118	1.309	2.942	0.043	1.278	0.237
3.974	1.550	2.726	0.023	1.290	0.172
3.844	1.829	2.503	0.012	1.244	0.123
3.722	2.150	2.269	0.006	1.152	0.086
3.590	2.569	1.987	0.003	1.001	0.055
3.489	2.934	1.744	0.002	0.853	0.037
3.372	3.385	1.443	0.001	0.662	0.022
3.277	3.750	1.189	0.000	0.504	0.014
3.105	4.338	0.749	0.000	0.258	0.005
2.958	4.673	0.449	0.000	0.120	0.002

Experimento 10

Hs= 0.065M Cs= 0.0025 M [OH]= -0.0995 M V₀= 22.94 ml E₀= (379.89 ± 0.05) J= (26.04 ± 0.02)

pH	7	8	9	10	11
4.380	0.002	0.285	0.431	3.802	1.289
4.204	0.008	0.460	0.209	4.136	0.936
4.030	0.027	0.692	0.096	4.232	0.641
3.854	0.083	0.979	0.041	4.109	0.415
3.725	0.179	1.204	0.022	3.873	0.291
3.617	0.326	1.381	0.012	3.584	0.210
3.512	0.555	1.517	0.007	3.229	0.149
3.429	0.813	1.580	0.004	2.894	0.110
3.350	1.131	1.593	0.003	2.543	0.081
3.213	1.827	1.489	0.001	1.884	0.044
3.090	2.552	1.269	0.000	1.301	0.023
2.981	3.173	1.011	0.000	0.852	0.012
2.882	3.658	0.763	0.000	0.529	0.006
2.794	3.975	0.563	0.000	0.324	0.003
2.699	4.208	0.389	0.000	0.182	0.001