

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



**ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DEL SISTEMA  $H^+$ -Mo(VI)-ACIDO  
GLUTAMICO**

Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
por la Br. Nurayma Meza Ayola,  
para optar al título de Licenciado  
en Química

Caracas mayo, 2013

A Jehová Dios y a todas sus provisiones que me sustentan todos los días de mi vida. A mi madre, mi hermano, mis queridos amigos y familiares por tanto amor, paciencia y ánimo.

**AGRADECIMIENTOS**

A mi madre que es la persona más extraordinaria de este mundo y la más importante en mi vida, por tanto amor y sacrificio. A mi hermano por darme el ánimo necesario y recordarme que esta carrera era de resistencia.

A toda mi familia, especialmente mis tías, mi hermanita bella, mis abuelas y mis primos por ayudarme en tantos momentos.

A todos mi amigos que comparten mi fe, son la mayor dadiva que me ha dado Jehová y siempre doy gracias por tenerlos en mi vida. Especialmente a Vivian quien desde un principio me ha dado tanto cariño y se ha dedicado tanto por mi bienestar, creo que nunca podré devolverte tanta abnegación pero siempre trataré de demostrarte lo mucho que te aprecio.

A todas las personas maravillosas con las que compartí en la universidad y me regalaron tantos momentos apreciados que llevaré siempre en mi corazón.

A muchos profesores que además de enseñar una materia dedicaron el tiempo suficiente para demostrar su calidad humana. Y en general todo el personal que hace posible el funcionamiento de esta Universidad.

A mi Doctor Juan Vailati a quien definitivamente le debo la vida, gracias por hacer tu trabajo demostrando tanta empatía e interés genuino.

A mis tutores Mary Lorena Araujo y José Martínez por darme la oportunidad de hacer este trabajo con ustedes, son excelente personas y de corazón les deseo todo lo mejor que este mundo pueda darles.

A Dios que todos los días me ayudó a sentir que no estaba sola y que a pesar de que el camino paría ser cuesta arriba siempre me dio la fuerza necesaria para seguir caminando hacia adelante. Y más importante aún por darme la certeza de que pronto bajo su Reino podré seguir aprendiendo tantas cosas maravillosas por toda la eternidad.

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

**ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DEL SISTEMA  $H^+$ -Mo(VI)-ACIDO  
GLUTAMICO**

Presentado por la Br. Nurayma Meza Ayola, 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. José Martínez  
(Tutor)

---

Dr. Vincent Piscitelli  
(Jurado)

---

Dr. Vito Lubes  
(Jurado)

Profesores Mary Lorena Araujo y José Martínez, Profesores Investigadores Titular y Asistente del Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela (UCV).

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

**ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DEL SISTEMA  $H^+$ -Mo(VI)-ACIDO  
GLUTAMICO**

Que presenta la Br. Nurayma Meza Ayola, C. I. 19397654, 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 el año 2013, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Mayo 2013

---

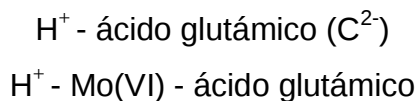
Dra. Mary Lorena Araujo  
(Tutor)

---

Dr. José Martínez  
(Tutor)



En el presente trabajo se estudiaron los sistemas:



Por medio de medidas de fuerzas electromotrices  $emf(H)$  a 25°C y en NaCl 1.0 M como medio iónico inerte.

El análisis de los datos en equilibrio expresados de la forma de  $\theta_c(pH)$  y  $\theta_{cf}(pH)$ , donde  $\theta_c$  es el número medio de iones  $\text{H}^+$  asociados por mol de ligando y  $\theta_{cf}$  es el número medio de iones  $\text{H}^+$  asociados por mol de ligando restando la contribución de la protonación y desprotonación del ligando, así como los productos de la hidrólisis del ión  $\text{MoO}_4^{2-}$ , se realizó utilizando los programas de mínimos cuadrados LETRAGROP y LETRAGROP/FONDO, obteniéndose los siguientes valores de  $pK_a$  para el ácido glutámico y las constantes de equilibrio  $\beta_{pqr}$  (nivel  $\text{H}^+ - \text{MoO}_4^{2-} - \text{C}^{2-}$ ) de los complejos formados.

❖ Sistema  $\text{H}^+ - \text{ácido glutámico (C}^{2-})$

| Reacción                                                              | $\log \beta_{pqr} (3s)$ | $pK_a$ | Especies               | $pK_a (3s)$ |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------|--------|------------------------|-------------|
| $\text{C}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HC}^-$           | 9.25(1)                 | 1      | $\text{H}_3\text{C}^+$ | 2.35(3)     |
| $\text{C}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}$   | 13.34(1)                | 2      | $\text{H}_2\text{C}$   | 4.09(2)     |
| $\text{C}^{2-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{C}^+$ | 15.69(2)                | 3      | $\text{HC}^-$          | 9.25(1)     |
| $\sigma(\theta)$                                                      | 0.024                   |        |                        |             |

❖ Sistema H<sup>+</sup> - Mo(VI) - ácido glutámico

| Especies                                    | log $\beta_{\text{pqr}}$ ( $3\sigma$ ) |          |          |
|---------------------------------------------|----------------------------------------|----------|----------|
|                                             |                                        |          |          |
| $[\text{H}(\text{MoO}_4)\text{C}]^{2-}$     | 11.37(9)                               | 11.4(1)  | 11.9(1)  |
| $[(\text{MoO}_4)\text{C}]^{3-}$             | 3.17(5)                                | 3.15(6)  | 3.17(9)  |
| $[\text{OH}(\text{MoO}_4)\text{C}]^{4-}$    | -6.90(4)                               | -6.95(6) | -6.92(9) |
| $[\text{H}_4(\text{MoO}_4)\text{C}_2]^{2-}$ | 32.28(9)                               | 32.22(6) | 32.96(7) |
| $[\text{H}_2(\text{MoO}_4)\text{C}_2]^{4-}$ | 23.14(8)                               | 23.08(6) | 23.91(6) |
| $[\text{H}(\text{MoO}_4)\text{C}_2]^{5-}$   | 14.7(2)                                | 14.3(2)  | 15.0(2)  |
| $\sigma(\theta_c)$                          | 0.046                                  |          |          |
| $\sigma(\theta_b)$                          |                                        | 0.081    |          |
| $\sigma(\theta_{\text{cf}})$                |                                        |          | 0.103    |



|                                                      |           |
|------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Introducción.....</b>                          | <b>1</b>  |
| 1.1. Generalidades.....                              | 2         |
| 1.2. Química acuosa del molibdeno(VI).....           | 7         |
| 1.3. Química del ligando, ácido glutámico .....      | 9         |
| 1.4. Complejos de Mo(VI) con el ácido glutámico..... | 12        |
| <b>2. Fundamento teórico.....</b>                    | <b>13</b> |
| 2.1. Constantes de estabilidad.....                  | 14        |
| 2.2. Análisis de los datos en equilibrio.....        | 17        |
| <b>3. Objetivos .....</b>                            | <b>21</b> |
| <b>4. Parte experimental .....</b>                   | <b>23</b> |
| 4.1. Reactivos y disoluciones.....                   | 24        |
| 4.2. Instrumentos de Medida .....                    | 25        |
| 4.3. Procedimientos de medida.....                   | 25        |
| 4.3.1. Sistema $H^+$ - ácido glutámico.....          | 26        |
| 4.3.2. Sistema $H^+$ - Mo(VI) - ácido glutámico..... | 27        |
| 4.4. Niveles de Referencia .....                     | 27        |
| 4.4.1. Sistema $H^+$ - ácido glutámico.....          | 27        |
| 4.4.2. Sistema $H^+$ - Mo(VI) - ácido glutámico..... | 28        |
| 4.5. Tratamiento de datos.....                       | 28        |
| <b>5. Resultados y discusión.....</b>                | <b>30</b> |
| 5.1. Sistema $H^+$ - ácido glutámico.....            | 31        |
| 5.2. Sistema $H^+$ - Mo(VI) - ácido glutámico.....   | 34        |
| <b>6. Conclusiones.....</b>                          | <b>40</b> |
| <b>7. Bibliografía.....</b>                          | <b>42</b> |



**H, B, C** concentraciones totales (analíticas) de  $H^+$ ,  $Mo(VI)$  y ácido glutámico

$h, b, c$  concentraciones en equilibrio de  $H^+$ ,  $MoO_4^{2-}$ , C

$\beta_{pqr}$  constante de equilibrio para un complejo (p,q,r)

$C_{pqr}$  representan la concentración para un complejo (p,q,r)

$\phi_{pqr}$  el producto de los coeficientes de actividad para un complejo (p,q,r)  
 $f_{pqr} / (f_H^p \cdot f_{VO}^q \cdot f_{HC}^r)$

**E** (potencial de la pila REF// **S** / EV)

$$E = E_o + J h + 59.16 \log h$$

$$E = E_o + J h - 59.16 \text{ pH}$$

$emf(H)$  medidas de fuerzas electromotrices de la pila REF // **S** / EV

$E_o$  potencial estándar (mV) de la pila REF // **S** / EV

EV electrodo de vidrio de la pila REF // **S** / EV

REF semipila de referencia de la pila REF // **S** / EV

**S, T** disoluciones en el reactor y la bureta

$pH$   $-\log h$

$pK_a$   $-\log ([H_{p-1}C] \cdot h / [H_pC])$

M moles/L

U suma de mínimos cuadrados

$\sigma(\theta)$  dispersión o desviación estándar

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{n - nk}}$$

$\theta_B, \theta_C$  n° medio de  $H^+$  asociados por mol de metal o del ligando

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Generalidades

El molibdeno es un elemento químico, símbolo Mo, con número atómico 42 y peso atómico 95.94; es uno de los elementos de transición. Metal gris plateado con una densidad de  $10.2 \text{ g/cm}^3$  (5907 oz/in<sup>3</sup>), se funde a 2610°C (4730°F).<sup>1</sup>

El molibdeno se encuentra en muchas partes del mundo, pero pocos depósitos son lo suficientemente ricos para garantizar la recuperación de los costos. La mayor parte del molibdeno proviene de minas donde su recuperación es el objetivo primario de la operación. El restante se obtiene como un subproducto de ciertas operaciones del beneficio del cobre.<sup>1</sup>

El molibdeno forma compuestos en los cuales presenta estados de oxidación, 0, +2, +3, +4, +5, +6. No se ha observado como catión ionizable, pero se conocen especies catiónicas como el molibdenilo. La química del molibdeno es extremadamente compleja y, con excepción de los halogenuros y calcogenuros, son muy pocos los compuestos simples conocidos.<sup>1</sup>

Recientemente descripciones de la estructura electrónica de molibdeno y nuevos estudios de reactividad, así como, las aplicaciones relacionadas con la conductividad eléctrica, el magnetismo y la óptica no lineal han favorecido a revitalizar las investigaciones de este metal de transición.<sup>1</sup> Otra razón por la cual ha captado el interés de varias investigaciones es que tiene una rica química, ya que presenta diversos estados de oxidación, números de coordinación y geometrías. Además en los procesos biológicos desempeña un papel esencial desde las bacterias hasta los seres humanos.<sup>2</sup>

El molibdeno es un nutriente esencial para el crecimiento de los vegetales, la planta lo absorbe en forma de ión molibdato  $\text{MoO}_4^{2-}$ . De manera general se ha determinado que los suelos que suelen presentar altos niveles de molibdeno son aquellos derivados de rocas graníticas, esquistos, pizarra y esquistos arcillosos. Este metal se puede contener en diversas formas, la primera de ellas es como anión  $\text{MoO}_4^{2-}$  en solución (el  $pK_1$  del ácido molíbdico es 4,0 y el  $pK_2$  es 4.24), en este caso existe una relación directamente proporcional entre el valor de  $pH$  y la concentración de dicho anión, es decir a mayor  $pH$  mayor concentración de  $\text{MoO}_4^{2-}$  y a menor  $pH$  el anión tiende a polimerizarse y por ende esta menos disponible, a este efecto se le suma el de las cargas dependientes del  $pH$  de los colides del suelo. La segunda fuente esta relacionada con el contenido de materia orgánica, de hecho en suelos con bajo  $pH$  pero alto contenido de materia orgánica se puede aumentar su disponibilidad con respecto a lo esperado a ese  $pH$  por formación de complejos que evitan la fijación por el suelo en formas no disponibles. También se debe asociar la disponibilidad de molibdeno con el anegamiento de los suelos y su facilidad de ser retenido en la superficie de los óxidos de hierro amorfos y de aluminio.<sup>3, 4</sup>

Su papel fisiológico en la planta se debe a que éste forma parte del grupo prostético de dos sistemas enzimáticos fundamentales en la evolución del nitrógeno: nitrato-reductasa y nitrogenasa. En el sistema nitrato-reductasa se debe a este cataliza la reducción de los  $\text{NO}_3^-$  y por lo tanto en su ausencia o deficiencia, se produce una acumulación anormal de nitratos y carencia de determinados aminoácidos como el ácido glutámico y la glutamina. Por otra parte la nitrogenasa cataliza la reducción del dinitrógeno hasta  $\text{NH}_3$ .<sup>4</sup>

Este elemento también es indispensable para la fijación de nitrógeno atmosférico ya sea por las bacterias que lo hacen directamente (*clostridium* spp; *Azotobacter* spp,

etc.) o en simbiosis (*Rhizobium* spp), algas cianofíceas, angiospermas fijadoras, entre otras. En todos los casos, su efecto estimulante se manifiesta tanto en rendimiento como en la velocidad de fijación. Además interviene en otras funciones de la planta, como lo es la formación del ácido ascórbico y la acción de las enzimas como la ascórbico-oxidasa, adenín-oxidasa y xantín-oxidasa, entre otras.<sup>3, 4</sup>

La falta de Molibdeno en la planta disminuye el contenido en clorofila y aumenta la actividad respiratoria, y según los estudios realizados por Millikan favorece el metabolismo del hierro y reduce los daños provocados por posibles excesos de cobre, boro, níquel, cobalto, manganeso y cinc.<sup>4</sup>

Como ya se explicó, su presencia contribuye de manera favorable en las plantas. Ahora si se quiere analizar el efecto de este elemento en los animales se debe tener en cuenta que esto varía según la especie y la edad. En el caso de los seres humanos, estudios han demostrado que aunque no se requieren grandes cantidades, el molibdeno es un oligoelemento esencial.<sup>5</sup>

El molibdeno es aportado por sales hidrosolubles que se absorbe con facilidad en el cuerpo, siendo el hígado y los riñones quienes tienen la mayor concentración de molibdeno de los tejidos blandos.<sup>5</sup> Su importancia en los seres humanos está relacionada con la xantina-oxidasa que es una enzima que contiene este elemento y es responsable del metabolismo del hierro, y debido a este hecho se suele incluir en numerosos suplementos multivitamínicos/minerales de orden general.<sup>6</sup> A continuación en la **figura 1** se muestra la estructura cristalográfica de la xantina oxidasa bovina.<sup>7</sup>



**Figura 1.** Estructura cristalográfica de la xantina oxidasa bovina.<sup>7</sup>

Además de ser conocido por su relevancia biológica, como se explicó anteriormente, el molibdeno también es reconocido por ser el más importante de los metales refractarios. Un metal es refractario debido a su elevado punto de fusión y en el caso particular del molibdeno tiene un elevado módulo de elasticidad, buena resistencia al choque térmico y una buena conductividad térmica y eléctrica. A pesar de que los elementos refractarios fueron descubiertos y utilizados desde hace 200 años, no fue sino hasta aproximadamente en la década de 1940 cuando comenzó a utilizarse en la ingeniería y en la actualidad es de gran importancia en motores a reacción, turbinas de gas, industrias electrónicas, de energía nuclear y química y como material de herramientas.<sup>8</sup>

También puede ser utilizado en la construcción de tubos de rayos X, en válvulas para la transmisión en radio, en la síntesis de catalizadores para el refinado del petróleo, como lubricante a elevada temperatura, en la fabricación de esmaltes cerámicos y la de pigmentos de color rojo y naranja.<sup>8,9</sup>

El molibdeno, a pesar de no ser muy abundante en la corteza terrestre (0.5-5 ppm en los suelos) tiene como característica ser el metal de transición que se encuentra en mayor cantidad en los mares.<sup>10</sup> Es un elemento de la 2ª serie de transición y pertenece al grupo 6

del sistema periódico, su número atómico es 42 y su configuración electrónica es  $[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$ .<sup>2</sup> La **tabla 1** muestra las características físicas generales del molibdeno.

**Tabla 1.** Principales características físicas del molibdeno.<sup>2</sup>

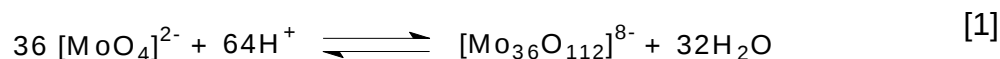
|                                                              |       |
|--------------------------------------------------------------|-------|
| Electronegatividad                                           | 2.16  |
| Afinidad electrónica ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )     | 72    |
| Energía de ionización ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )    | 685   |
| Radio atómico (pm)                                           | 140   |
| Entalpía de fusión ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )       | 27.6  |
| Entalpía de vaporización ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) | 594.1 |
| Punto de ebullición ( $^{\circ}\text{C}$ )                   | 4639  |

## 1.2. Química acuosa del molibdeno(VI)

El Mo(VI) tiene una configuración electrónica  $d^0$ , se caracteriza por ser incoloro y no da espectro de RPE. El potencial de reducción aparente del par  $\text{Mo(VI)O}_2^{2+}/\text{Mo(V)OCl}_5^{2-}$  en HCl 6.0 M se estima que tiene un valor de +0.65 V.<sup>10</sup>

La reducción de compuestos de Mo (VI) conducen a la formación de oxoespecies en el estado de oxidación (V) cuya característica principal es que tienen enlaces M=O y M-O-M. Los estados de oxidación inferiores (III y IV) pueden obtenerse en soluciones acuosas pero son inestables y sensibles a la acción del oxígeno del aire.<sup>12</sup>

Sasaki y Sillén<sup>13-15</sup> estudiaron la protonación del molibdeno(VI) y describen la presencia entre  $pH$  7 - 2 de los isopolimolibdatos  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_n^{n-6}$  ( $n = 0-3$ ) y de una especie con 19 Mo en el rango de  $pH$  1 – 2. Pero, en 1973 Tytko *et al.*<sup>13,16</sup> suponen que este complejo no contiene 19 sino 36 Mo, ya que presentan evidencias de espectroscopia Raman, ultra centrifugación, difracción de rayos-X y medidas de *emf*, las cuales sugieren que la especie que domina en las disoluciones de molibdato(VI) en dicho intervalo es el isopolimolibdato  $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}]^{8-}$ , formado de acuerdo al esquema de reacción [1] y la constante de estabilidad  $\beta_{64,36} = 10^{373.69}$ .



Además, estos autores recalcularon los datos de Sasaki y Sillén,<sup>9,15</sup> pero en vez de hacer los cálculos con la especie de 19 Mo, lo hicieron con la de 36 Mo, encontrando que aunque la desviación estándar no es determinante, los cálculos mejoran notablemente con el ion de 36 átomos de Mo al incrementar la concentración de metal.<sup>11</sup>

En la **tabla 2** se muestran las constantes de hidrólisis reportadas en la bibliografía por D'Ascoli,<sup>12</sup> en términos de  $\log \beta_{pq}$  obtenidas en NaCl 1.0 M, 25°C, del sistema  $H^+ - MoO_4^{2-}$ .

**Tabla 2.** Constantes de formación en términos de  $\beta_{pq}$  para el sistema  $H^+ - MoO_4^{2-}$  reportadas en la bibliografía en NaCl 1.0 M, 25°C.<sup>12</sup>

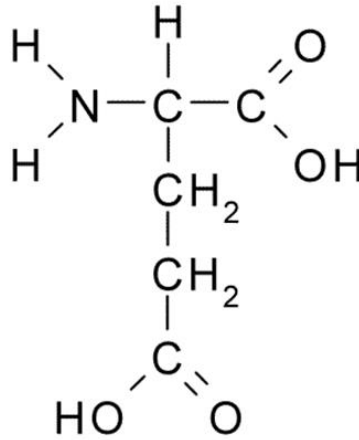
| Reacciones                                                   | $\log \beta_{pq} (3\sigma)$ |
|--------------------------------------------------------------|-----------------------------|
| $MoO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HMoO_4^-$               | 3.47(4)                     |
| $MoO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2MoO_4$              | 7.22(1)                     |
| $7 MoO_4^{2-} + 8H^+ \rightleftharpoons Mo_7O_{24}^{6-}$     | 52.85(2)                    |
| $7 MoO_4^{2-} + 9H^+ \rightleftharpoons HMo_7O_{24}^{5-}$    | 57.61(2)                    |
| $7 MoO_4^{2-} + 10H^+ \rightleftharpoons H_2Mo_7O_{24}^{4-}$ | 61.15(3)                    |
| $7 MoO_4^{2-} + 11H^+ \rightleftharpoons H_3Mo_7O_{24}^{3-}$ | 63.95(3)                    |
| $\sigma(\theta)$                                             | 0.006                       |

### 1.3. Química del ligando, *ácido glutámico*

El ácido glutámico es un aminoácido, estos compuestos en general se caracterizan por tener el grupo amino situado en el átomo de carbono inmediatamente adyacente al grupo carboxílico. Los aminoácidos tienen mucha importancia biológica, debido a que son las unidades básicas de todas las proteínas. En 1866 Karl H. L. Ritthausen,<sup>17</sup> descubrió por primera vez el ácido glutámico durante sus estudios sobre proteína de trigo, pero no fue sino hasta el año 2002 cuando investigadores de la Ohio State University descubrieron los 22 aminoácidos existentes en la naturaleza. Nuestro organismo utiliza 20 de éstos, y puede sintetizar 10 en cantidades suficientes para satisfacer nuestras necesidades. Los otros 10 se conocen como aminoácidos esenciales y deben ser ingeridos.<sup>17, 18</sup>

Este aminoácido dicarboxílico no esencial es el principal y más abundante neurotransmisor excitatorio en el sistema nervioso central de los mamíferos. Forma parte de la mayoría de las proteínas, es precursor de varias moléculas de interés biológico como el glutatión y el ácido fólico y también participa en el metabolismo intermediario. También actúa como precursor del ácido  $\gamma$ -amino butírico (GABA), que en contraste, es el principal y más abundante neurotransmisor inhibitorio en el sistema nervioso central de la mamíferos.<sup>18,19</sup>

El ácido glutámico también conocido como ácido 2-aminopentanodioico, es al igual que el ácido aspártico un aminoácido con cadena lateral ácida y otro de los 20 aminoácidos que forman parte de las proteínas. Su fórmula condensada es  $C_5H_9NO_4$  y tiene un peso molecular de 147.13 g/mol. En la **figura 2**, se puede observar su estructura.<sup>20</sup>

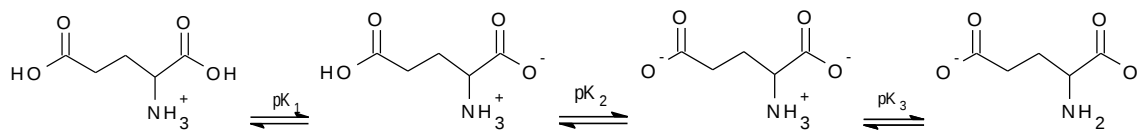


**Figura 2.** Estructura del ácido glutámico.

Pertenece al grupo de los llamados aminoácidos ácidos, o con carga negativa a *pH* fisiológico, ya que presenta un segundo grupo carboxilo (-COOH) en su cadena secundaria.<sup>20</sup>

El ácido glutámico puede hacer que el amoníaco pierda su carácter tóxico en el organismo, recogiendo átomos de nitrógeno, creando glutamina en el proceso, y esta es la única manera de desintoxicar el amoníaco del cerebro. Otra utilidad de este aminoácido es su capacidad de corregir trastornos de personalidad y se utiliza en algunos tratamientos de algunos problemas de conducta en los niños. También se utiliza en el tratamiento de la epilepsia, el retardo mental, la distrofia muscular, las úlceras y el coma hipoglicémico.<sup>19,21</sup>

El ácido glutámico presenta tres  $pK_a$  característicos que pueden observarse en la **figura 3**.<sup>20,22</sup>



**Figura 3.** Equilibrios sistema  $\text{H}^+$ - ácido glutámico.<sup>20,22</sup>

La **tabla 3**, reúne los valores de  $pK_a$  reportados en la bibliografía para el ácido glutámico.<sup>23,24</sup>

**Tabla 3.** Valores de  $pK_a$  reportados en la bibliografía para el sistema  $\text{H}^+$  – ácido glutámico.<sup>23,24</sup>

| Condiciones       | $pK_{a2}^*$ | $pK_{a3}^*$ | Ref. |
|-------------------|-------------|-------------|------|
| 1.0 M NaCl /37°C  | 4.26        | 9.47        | 23   |
| 1.0 M NaCl /25°C  | 4.07        | 9.50        | 24   |
| 0.15 M NaCl /37°C | 4.1         | 9.260       | 24   |
| 0.12 M NaCl /25°C | 4.2         | 9.67        | 25   |

\*errores no reportados

#### 1.4. Complejos de Mo(VI) con el ácido glutámico

Existe muy poca bibliografía acerca del sistema  $\text{H}^+$ -Mo(VI)-ácido glutámico. L. D. Rabenstein et al.,<sup>25</sup> empleando medidas potenciométricas y polarimétrica, en  $\text{KNO}_3$  0.16 M a 25 °C, reportaron la formación de un único complejo,  $[\text{MoO}_3\text{C}]^{2-}$  con una constante de formación de  $\log \beta_{011} = 16.78(5)$ .

Farrokh y col.<sup>26</sup> estudiaron la influencia de la dependencia de la fuerza iónica en la formación de una única especie formada entre Mo(VI)-ácido glutámico,  $[\text{MoO}_3\text{C}]^{2-}$ , a través de medidas polarimétricas y espectrofotométricas, empleando  $\text{NaClO}_4$  a 25 °C. Al variar la fuerza iónica del medio se encontró que la constante de formación ( $\log \beta_{011}$ ) de esta especie variaba entre 17.54 y 16.73.

K. Majlesi et al.,<sup>27</sup> proponen la existencia el mismo complejo que las referencias anteriores,  $[\text{MoO}_3\text{C}]^{2-}$  empleando medidas combinadas, potenciométricas, polarimétricas y espectrofotométrica, en  $\text{NaClO}_4$  a 25 °C, haciendo variar la fuerza iónica del medio, ellos observaron una ligera variación de la constante de formación de ésta única especie, **tabla 4**.

**Tabla 4.** Variación de la constante de formación del complejo  $[\text{MoO}_3\text{C}]^{2-}$  en función de la fuerza iónica ( $I$  mol/L  $\text{NaClO}_4$ ) a 25 °C

| $\log \beta_{011}$ | $I$ (mol/L) 25 °C |
|--------------------|-------------------|
| 17.54(3)           | 0.1               |
| 16.94(4)           | 0.3               |
| 16.94(5)           | 0.5               |
| 16.84(35)          | 0.7               |
| 16.76(4)           | 1.0               |

Se observa que hay coincidencia del modelo de especies de este sistema y la constante obtenida está en el mismo orden, independientemente de la escala de actividad empleada.

## 2. FUNDAMENTO TEÓRICO

## 2.1. Constantes de estabilidad

En general las constantes de estabilidad de complejos en disolución a una temperatura dada son usualmente reportadas como un cociente de actividades (constante de estabilidad termodinámica), que debería ser independiente del medio iónico, o del cociente de las concentraciones (constante estequiométrica de estabilidad) que son válidas solo para composiciones particulares.<sup>26</sup>

Las reacciones que forman los complejos metálicos generalmente ocurren en etapas sucesivas y cada una de ellas posee una constante de equilibrio denominada *constante de estabilidad sucesiva*  $K_i$ . Estas constantes cuanto mayor sea su valor, tanto mayor será la concentración del complejo al alcanzar el estado de equilibrio y son una medida de la magnitud de la asociación de los reactantes.<sup>27-29</sup>

También con mayor frecuencia se emplea una segunda clase de constante de equilibrio llamada *constante de estabilidad global*,  $\beta$ , la cual se define como el producto de las *constantes de equilibrio sucesivas* respectivas. Así, en un sistema que posee dos equilibrios sucesivos,  $\beta_1 = K_1$  y  $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$ ; en general, se tendrá que  $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$ .<sup>27-29</sup>

Termodinámicamente, la constante de equilibrio de una reacción es una medida de la cantidad de calor liberado y de la variación de entropía que tuvo lugar durante la misma. Cuanto mayor es la cantidad de calor que se libera, tanto más estables son los productos de reacción. Cuanto mayor es el desorden de los productos en relación con los reactivos, tanto mayor será el aumento de entropía que acompaña a la reacción y tanto mayor será también la estabilidad de los productos.

El número de átomos del anillo que forma un quelato es también un factor determinante de la estabilidad de un complejo metálico. Los quelatos metálicos más estables contienen ligandos saturados que forman anillos de cinco lados o ligandos no saturados que forman anillos de seis lados.<sup>27</sup>

La estabilidad de muchos complejos se puede explicar mediante un simple modelo electrostático, lo cual permite predecir el calor de reacción producido durante la formación de un complejo. Sabiendo que las partículas electrizadas con cargas de diferente signo se atraen y que estas atracciones o repulsiones dependen de la distancia a la cual se encuentran las partículas cargadas, siendo tanto más intensas cuanto menor es la distancia, cabe esperar que los complejos formados por iones de signos opuestos serán los más estables. Cuanto mayor sea su carga y mayor su radio, tanto mayor deberá ser la estabilidad del complejo resultante; por tanto, los iones pequeños están favorecidos porque pueden acercarse más. Así, la estabilidad de los complejos debiera aumentar con la carga del ion metálico, aunque esta dependencia varía con el tamaño del ion, es decir, un catión muy pequeño dotado de dos caras puede formar complejos de estabilidad comparable a la de los complejos de cationes más grandes de mayor carga. A pesar de ello, la relación carga/radio juega un papel más importante que la carga por sí misma o el radio, ya que se ha encontrado que mientras mayor sea la relación carga/radio, mayor será la estabilidad del complejo formado.<sup>27-29</sup>

En una disolución acuosa, y en presencia varios reactivos como H, B y C (donde  $H = H^+$ ,  $B = MoO_4^{2-}$  y  $C = C^{2-}$ ) éstos son capaces de interactuar para dar lugar a la formación de uno o varios complejos del tipo  $H_p(MoO_4)_qC_r^{p-2q-2r}$  brevemente (p,q,r), formado según el esquema general de reacciones [2].



Para este equilibrio se cumple la ley de acción de masas, según [3].

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

Donde  $h$ ,  $b$  y  $c$  son las concentraciones en equilibrio de los reactivos  $H^+$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $C^{2-}$ ,  $c_{pqr}$ ,  $\beta_{pqr}$  y  $\Phi_{pqr}$  representan la concentración, la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo  $(p,q,r)$ , respectivamente.<sup>27</sup>

Los balances de masas generales correspondientes, para la reacción [2], pueden ser descritos a través de [4], [5] y [6].<sup>27</sup>

$$H = h + \sum \sum \sum p \Phi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [4]$$

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

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

En disoluciones de un electrolito inerte y con altas concentraciones del mismo, tanto los coeficientes de actividad de los reactivos y complejos permanecen constantes e iguales a uno ( $\Phi_{pqr} = 1$ ), siempre que la concentración de las especies reaccionantes y los productos mantengan un nivel por debajo del 20 % de la concentración de los iones del medio iónico.<sup>31</sup> Debido a esto es posible trabajar con concentraciones en lugar de actividades en las expresiones termodinámicas como la Ley de acción de Masas [3], la Ecuación de Nernst, etc., lo cual ha permitido en los últimos años que en el estudio de equilibrios complicados sea empleado el método del medio iónico inerte. Cuando se trabaja en soluciones acuosas, el coeficiente de actividad  $\Phi_{pqr}$  permanece constante y se hace igual a 1 por definición conforme se disminuye notablemente la concentración, es decir se tiene una dilución infinita; análogamente, en la escala de medio iónico inerte, los coeficientes de actividad se hacen iguales a la unidad, según la composición de la disolución se acerca a la del medio iónico.<sup>30</sup>

## 2.2. Análisis de los datos en equilibrio

Una de las herramientas fundamentales en la determinación de constantes de formación es el uso de las llamadas funciones de formación, que permiten dar una mejor interpretación a los resultados experimentales. La función  $\theta_C$  por ejemplo, la cual representa el número medio de moles de protones asociados por mol de ligando o metal, mostrada en la ecuación [7], permiten manejar e interpretar la data de medidas de fuerzas electromotrices (*emf*) de una forma más sencilla.<sup>27, 30</sup>

$$\theta_C = \frac{H-h+a}{C} \qquad \theta_B = \frac{H-h+a}{B} \qquad [7]$$

Donde h y a representan las concentraciones en el equilibrio de  $H^+$  y  $OH^-$  y las letras mayúsculas H, C y B las concentraciones totales analíticas de protones, ligando y metal respectivamente.

El cálculo de las concentraciones de especies en el equilibrio es la tarea principal "*del análisis de equilibrio*" de reacciones químicas cuyo equilibrio es desconocido; para ello se trata entonces de diseñar experimentos que generen un conjunto de datos, los cuales pueden ser tratados de tal modo, que a través del seguimiento de la concentración en el equilibrio, de uno de los componentes de la reacción, se pueda llegar a deducir las especies principales que conforman el equilibrio, y sus correspondientes constantes de formación. Pero no siempre la obtención de un modelo adecuado de especies que ajuste a los datos experimentales resulta fácil de deducir.<sup>30,31</sup>

Diferentes programas computacionales, como el LETAGROP,<sup>31,32</sup> han sido empleados para la determinación de constantes de equilibrio.

Los valores de  $\beta_{pqr}$  pueden ser determinados a partir del conjunto de datos (B,  $\theta$ , h). Naturalmente no es directo, saber cuáles, son los valores exactos de p, q y r, de manera de poder establecer la estequiometría correcta del complejo, pero *suposiciones* que van en acuerdo con las características electrónicas y geométricas del metal y el o los ligandos, pueden dar una idea del tipo de coordinación que presentarán las especies, facilitando las *suposiciones correctas*, de los valores (p,q,r), construyendo así el denominado “*modelo teórico de especies*” que esté en acuerdo con los valores experimentales.<sup>33</sup>

La medidas experimentales que se emplea para obtener el conjunto de datos (B,  $\theta$ , h), son las medidas de  $emf(H)$ , que permiten medir al menos una de las concentraciones en equilibrio de las especies iónicas en disolución con gran exactitud y sin suposiciones y por ello son empleadas para la determinación de las constantes de equilibrio. La concentración de los iones  $H^+$  en equilibrio  $h$  se determina mediante la pila [8], donde REF = electrodo de referencia; S = disolución problema en equilibrio y EV = electrodo de vidrio.



A 25 °C el potencial (mV) de la pila [8] viene dado por la ecuación [9], siendo  $E_0$  el potencial normal y J, una constante relacionada con el potencial de la unión líquida //; ambas constantes no pueden ser determinadas de forma independiente.

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

Para determinar los valores de los parámetros  $E_0$  y J, se realiza una titulación ácido – base, los datos obtenidos de esta etapa son analizados empleando el programa LETAGROP,<sup>30</sup> minimizando la función [10], empleando el método de mínimos cuadrados.

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

Los mínimos cuadrados, es una técnica de análisis numérico encuadrada dentro de la optimización matemática, en la que, dados un conjunto de pares (o ternas, etc), se intenta encontrar la función que mejor se aproxime a los datos (un "mejor ajuste"), de acuerdo con el criterio de mínimo error cuadrático.<sup>33</sup> El *método de los mínimos cuadrados ordinarios* consiste entonces en hacer mínima la suma de los cuadrados residuales, es decir se encarga de hallar los estimadores que hagan que esta suma sea lo más pequeña posible.<sup>34</sup>

Entonces para n conjunto de datos [11], por ejemplo para un complejo  $H_pB_qC_r$ .

$$\theta_C(pH, H, B, C)_{ns} \quad [11]$$

Se supone entonces un modelo [12] de especies más probable:

$$(p, q, r, \beta_{pqr})_{ns} \quad [12]$$

cuyos correspondientes valores calculados del modelo [12] vinieron definido por el siguiente conjunto de datos, que por simplicidad lo llamaremos *modelo*, según [13],<sup>32</sup>

$$\theta_C^*(pH, H, B, C, (p,q,r, \beta_{pqr}))_{nk} \quad [13]$$

donde nk representa las nk constantes  $\beta_{pqr}$ . Los errores sistemáticos en  $E_o, j$  y en las concentraciones H, B y C se denominaron nks según la expresión [14].

$$U = U ((\beta_{pqr})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [14]$$

Se busca un *modelo*, que incluya todas las especies razonablemente posibles, variando sistemáticamente la combinación de constantes de equilibrio y errores, hasta

alcanzar un valor mínimo de las sumas de mínimos cuadrados  $U$  o bien, de las respectivas dispersiones [15], donde  $ns$ , es el n° de experimentos y ( $n = ns \cdot np$ ) el n° de datos en cada uno de ellos, siendo  $np$  el número de puntos en cada caso.<sup>35</sup>

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{((ns - np) - nk)}} \quad [15]$$

La función que se minimiza en este caso viene dada por la ecuación [16].

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

También para sistemas de tres o más componentes, desde hace años en el Centro de Equilibrios en Solución, se comenzó a desarrollar el tratamiento  $\theta_{\text{fondo}}(\theta_f)$ .<sup>35</sup> El análisis es simple, consiste en separar aquellas contribuciones de reacciones conocidas que ocurren en el sistema las cuales liberan o consumen protones, como son las reacciones ácido-base del ligando y las reacciones de hidrólisis del metal, y de esta manera considerar sólo la parte que es de interés, que son las reacciones de formación de complejos.<sup>27</sup>

En estos casos se ha modificado apropiadamente el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP<sup>33</sup> y (LETAGROP/FONDO)<sup>36</sup> a fin de analizar las funciones [17, 18].<sup>37</sup>

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

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

También es posible minimizar el potencial medido a través de  $emf(H)$ . En este caso la función que se trata, viene dada por la ecuación [19].<sup>37</sup>

$$U_5 = \sum (E - E^*)^2 \quad [19]$$

### **3. OBJETIVOS**

### 3.1. Objetivo general

Se determinó la especiación y las correspondientes constantes de estabilidad, de los complejos formados en el sistema  $H^+$ - Mo(VI)-ácido glutámico, mediante medidas de fuerza electromotrices  $emf(H)$  en NaCl 1.0 M a 25°C.

### 3.2. Objetivos específicos

1. Se determinaron las constantes de acidez del sistema  $H^+$ -ácido glutámico mediante medidas de  $emf(H)$  en NaCl 1.0 M a 25°C.
2. Se determinaron las constantes de estabilidad de los complejos obtenidos para el sistema  $H^+$ - Mo(VI)-ácido glutámico, empleando medidas de  $emf(H)$  en NaCl 1.0 M a 25°C.

#### **4. PARTE EXPERIMENTAL**

#### 4.1. Reactivos y disoluciones.

La **tabla 5**, muestra los reactivos y disoluciones que fueron empleados en este trabajo.

**Tabla 5.** Reactivos y disoluciones que se utilizaron en este trabajo.

| Disolución                              | Reactivo                                                         | Concentración                                                                            |
|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| {H}                                     | HCl<br>(Alícuota de una solución madre)                          | H = 100.0 mM<br>NaCl = 1000 mM                                                           |
| {OH}                                    | NaOH<br>(Solución 0.1 M Merck)                                   | OH = 100.0 mM<br>NaCl = 1000 mM                                                          |
| {mi}                                    | NaCl suprapuro Merck                                             | 1000 mM                                                                                  |
| {MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> }       | Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O<br>Fluka p.a. | por pesada directa                                                                       |
| {C <sup>2-</sup> }                      | Ácido glutámico<br>Merck p.a.                                    | por pesada directa                                                                       |
| N <sub>2</sub> libre de CO <sub>2</sub> |                                                                  | Pasado por un conjunto de vasos lavadores con disoluciones de ácido, base y medio iónico |

Las disoluciones fueron preparadas según:

- {H} = disolución de HCl 100.0 mM, NaCl 1000 mM. Se preparó por pesada y dilución del NaCl y adición de una alícuota de 100 mL de una

solución de HCl 1M; se aforó y fue normalizada frente a la solución básica {OH}.

- {OH} = disolución de NaOH 100.0 mM, NaCl 1000 mM. Se pesó y disolvió el NaCl, luego se adicionó la ampolla de NaOH y la solución se aforó en atmósfera de N<sub>2</sub>. Fue normalizada frente a ftalato ácido de potasio (KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)
- {mi} = disolución de medio iónico 1000 mM. Se preparó por pesada de NaCl, disolución y aforo.

#### 4.2. Instrumentos de medida

Se emplearon los siguientes instrumentos de medida.

- ✓ Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer pH2401-8.
- ✓ Potenciómetro Orión 420 A+.
- ✓ Baño - Termostato de agua fabricado en el CES.
- ✓ Reactor de vidrio Metrohm EA 876-5.
- ✓ Material volumétrico calibrado.

#### 4.3. Procedimiento de medida

Las medidas de *emf* (H), se realizaron valorando una disolución S contenida en el reactor, con alícuotas sucesiva de una disolución T añadidas desde una bureta. Se utilizó un reactor de vidrio Pyrex de paredes dobles, termostatizado 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 agitada magnéticamente bajo atmósfera de  $N_2$ , libre de  $CO_2$  y  $O_2$ , burbujeando el gas a través de una serie de frascos lavadores que contenían disoluciones de V(II) en medio ácido y en presencia de  $Zn(Hg)$ ,  $HCl$  0.1 M,  $NaOH$  0.1 M y  $NaCl$  1.0 M, con el fin de eliminar  $O_2$ , impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico, respectivamente. Tanto el equipo, como el operador se mantuvieron en un ambiente termostatzado a 25.0 (1) °C.

Se realizaron varios experimentos, cada uno de los cuales en dos etapas. La *etapa 1*, fue una titulación ácido-base fuerte, que permitió determinar los parámetros  $E_0$  y  $J$  de la pila [9]. En este caso se tomó una alícuota de la disolución  $\{H\}$  y se valoró con adiciones sucesivas de la disolución  $\{OH\}$  hasta la neutralidad.

Seguido a esto, se inició la *etapa 2* dejando el electrodo dentro del reactor para evitar cambios en los parámetros de  $E_0$  y  $J$ . Luego se añadieron los reactivos apropiados dependiendo del sistema en estudio, y se procedió a la valoración por adiciones sucesivas desde la bureta, de las disoluciones  $\{H\}$  u  $\{OH\}$  según convino, con la finalidad de determinar las constantes de equilibrio para cada especie de los sistemas  $H^+$ -ácido glutámico y  $H^+$ -  $Mo(VI)$ -ácido glutámico.

#### **4.3.1. Sistema $H^+$ - ácido glutámico**

Después de finalizar la *etapa 1*, se llevó a cabo la *etapa 2* añadiendo una cantidad pesada del ligando. Al terminar de disolverse el ligando se valoró con

adiciones sucesivas de las disoluciones {H} u {OH}, según convino. Con los datos obtenidos se determinaron los valores de  $pK_a$  del ácido glutámico.

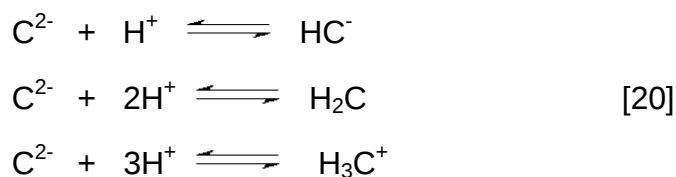
#### 4.3.2. Sistema $H^+$ - Mo(VI) - ácido glutámico

En el estudio del sistema  $H^+$  - Mo(VI)-ácido glutámico, después de culminar la *etapa 1*, en la *etapa 2* se adicionó una cantidad pesada de  $\{MoO_4^{2-}\}$ , seguidamente otra cantidad de ligando, al disolverse ambos completamente, se agregó desde una bureta porciones de la disolución {H} o bien de {OH} para determinar la estequiometría (p, q, r) y las constantes de estabilidad  $\beta_{pqr}$  de las especies formadas. Se utilizaron varias relaciones ligando: metal,  $R = 1, 2$  y 4.

#### 4.4. Niveles de referencia

##### 4.4.1. Sistema $H^+$ - ácido glutámico

Se empleó el esquema de reacciones [20] para determinar las constantes de acidez  $\beta_{p01}$  del aminoácido.



#### 4.4.2. Sistema $H^+$ - Mo(VI) - ácido glutámico

Con la finalidad de determinar las constantes de formación de los complejos  $\beta_{pqr}$  del sistema  $H^+$  - Mo(VI) - ácido glutámico, se utilizó la reacción general [2].



#### 4.5. Tratamiento de datos

Se han desarrollado diferentes programas computacionales con la finalidad de determinar las constantes de equilibrio, en este trabajo se empleó el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP, con el cual se trataron todos los datos obtenidos experimentalmente  $[H, B, C, E_0, J, (v, E)_{np}]_{ns}$  donde ns fue el número de experimentos y np el número de puntos en cada experimento.

En la *etapa 1* se realizó una titulación ácido - base para determinar los valores de los parámetros  $E_0$  y  $J$ , con los datos obtenidos en esta etapa se minimizó la función [10].

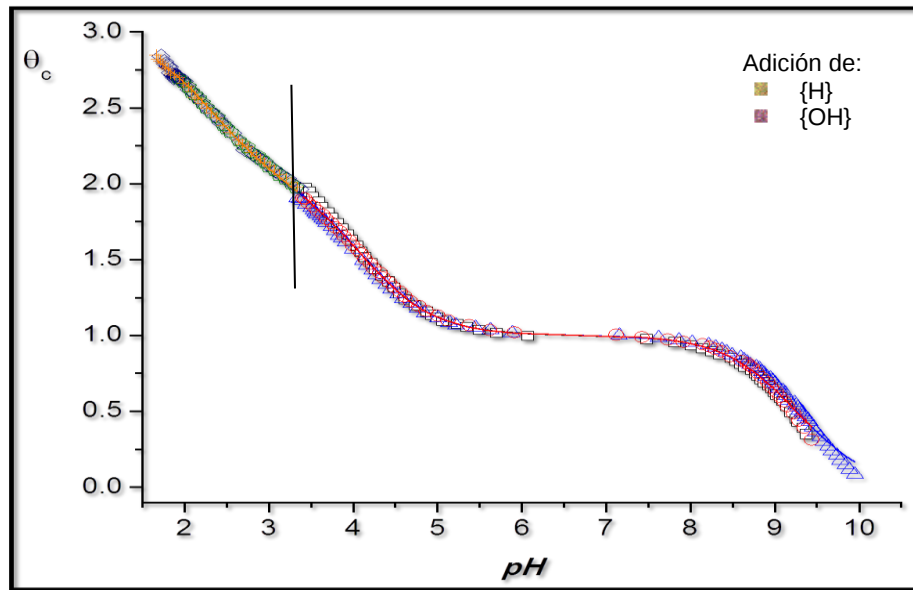
Luego para analizar los datos obtenidos en la etapa 2 se buscó el *modelo* que incluía todas las especies razonablemente posibles, de manera que al variar sistemáticamente la combinación de constantes de equilibrio y errores, se alcanzara un valor mínimo de las sumas de mínimos cuadrados  $U$  o bien, de las respectivas dispersiones [15]. Se minimizó la ecuación [16] en este caso.

Al estudiar el sistema  $H^+$  - Mo(VI) - ácido glutámico, los datos se analizaron también utilizando el tratamiento  $\theta_{\text{fondo}}$  ( $\theta_f$ ) para considerar sólo las reacciones de interés, que son las de formación de complejos. El análisis  $\theta_f$  en particular consistió en sustraer del número total de moles de protones liberados  $B.\theta$ , aquella fracción que correspondía a las reacciones ácido-base del ligando, y la contribución de las reacciones de hidrólisis del metal. En estos casos se utilizó LETAGROP y (LETAGROP/FONDO) que han sido modificados apropiadamente a fin de analizar las funciones [17, 18].

## **5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### 5.1. Sistema $H^+$ - ácido glutámico

En la **figura 4** se representan los datos experimentales  $[H, C, E_0, J, (v, E)_{np}]_{ns}$  (6 experimentos, 352 puntos) en términos de  $\theta_c(pH)$ .



**Figura 4.** Datos  $\theta_c(pH)$  del sistema  $H^+$  - ácido glutámico en NaCl 1.0M a 25°C.

Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida suponiendo el modelo de reacciones [20]. La primera sección de la curva en la zona de  $pH$  muy ácido, corresponde a los datos de los experimentos donde se valoró con  $\{H\}$  y la segunda parte representa los experimentos donde se valoró con  $\{OH\}$ .

La formación de la especie  $H_3C^+$ , ocurre para valores de  $\theta_c \sim 3$ . Esta especie es capaz de perder sucesivamente hasta tres protones para formar las especies  $H_2C$ ,  $HC^-$  y el ion  $C^{2-}$ .

Se observa una inflexión es bastante marcada para valores de  $\theta_c \sim 1$  donde predomina la especie  $\text{HC}^-$ . Finalmente la formación de la base  $\text{C}^{2-}$  ocurre para valores de  $\theta_c \sim 0$ .

La **tabla 7** contiene los resultados del análisis de los datos correspondientes el sistema  $\text{H}^+$ -Mo(VI)-ácido glutámico, los cuales fueron analizados con el programa LETAGROP, según el nivel de reacciones [20].

**Tabla 7.** Valores de las constantes de acidez en términos de  $pK_a$  y  $\log \beta_{\text{por}}$  del sistema  $\text{H}^+$  - ácido glutámico en NaCl 1.0 M a 25°C obtenidas en este trabajo.

| Reacción                                                              | $\log \beta_{\text{por}} (3s)$ | $pK_a$ | Especies               | $pK_a (3s)$ |
|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------|------------------------|-------------|
| $\text{C}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HC}^-$           | 9.25(1)                        | 1      | $\text{H}_3\text{C}^+$ | 2.35(3)     |
| $\text{C}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}$   | 13.34(1)                       | 2      | $\text{H}_2\text{C}$   | 4.09(2)     |
| $\text{C}^{2-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{C}^+$ | 15.69(2)                       | 3      | $\text{HC}^-$          | 9.25(1)     |
| $\sigma(\theta)$                                                      | 0.024                          |        |                        |             |

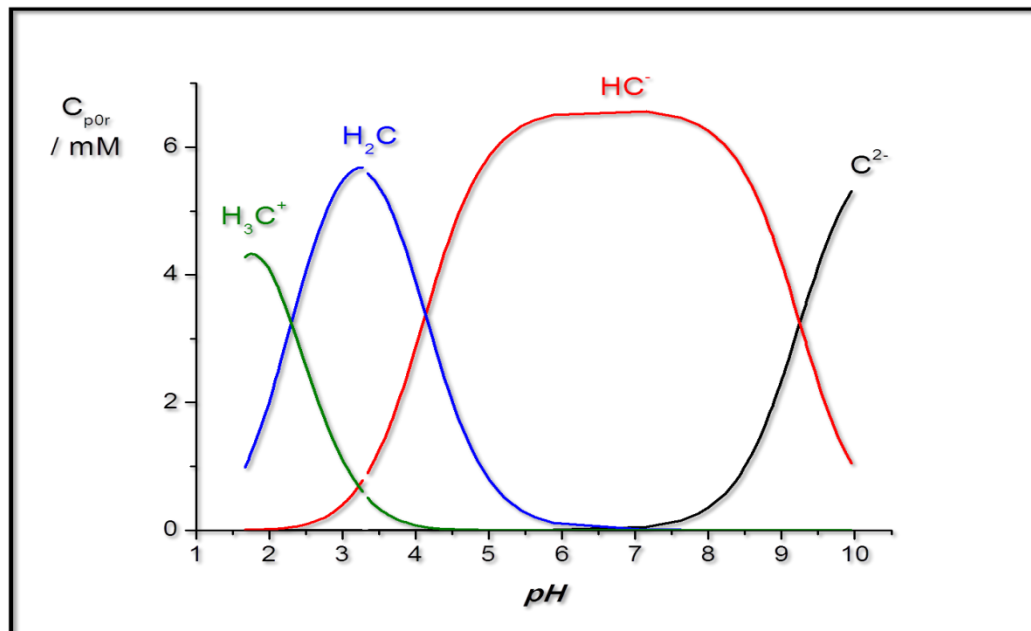
A modo comparativo en la **tabla 8** se reúnen los valores de  $pK_a$  del ácido glutámico reportados en la bibliografía y los obtenido en este trabajo.

**Tabla 8.** Valores de  $pK_a$  del ácido glutámico reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo.

| Condiciones        | $pK_{a1}$ | $pK_{a2}$ | $pK_{a3}$ | Referencias  |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|--------------|
| 0.12 M NaCl / 25°C | -         | 4.2       | 9.67      | 25           |
| 0.15 M NaCl / 37°C | -         | 4.1       | 9.260     | 24           |
| 1.0 M NaCl / 25°C  | -         | 4.07      | 9.50      | 24           |
| 1.0 M NaCl / 37°C  | -         | 4.26      | 9.47      | 23           |
| 1.0 M NaCl / 25°C  | 2.35      | 4.09      | 9.25      | Este trabajo |

Se observa que los valores reportados en la bibliografía son similares a los obtenidos en este trabajo, pequeñas diferencias son atribuidos a errores indeterminados.

Con los datos de las constantes de acidez dadas en la **tabla 7**, fueron contruidos el correspondientes diagrama de distribución de especies de este sistema, **figura 5**.

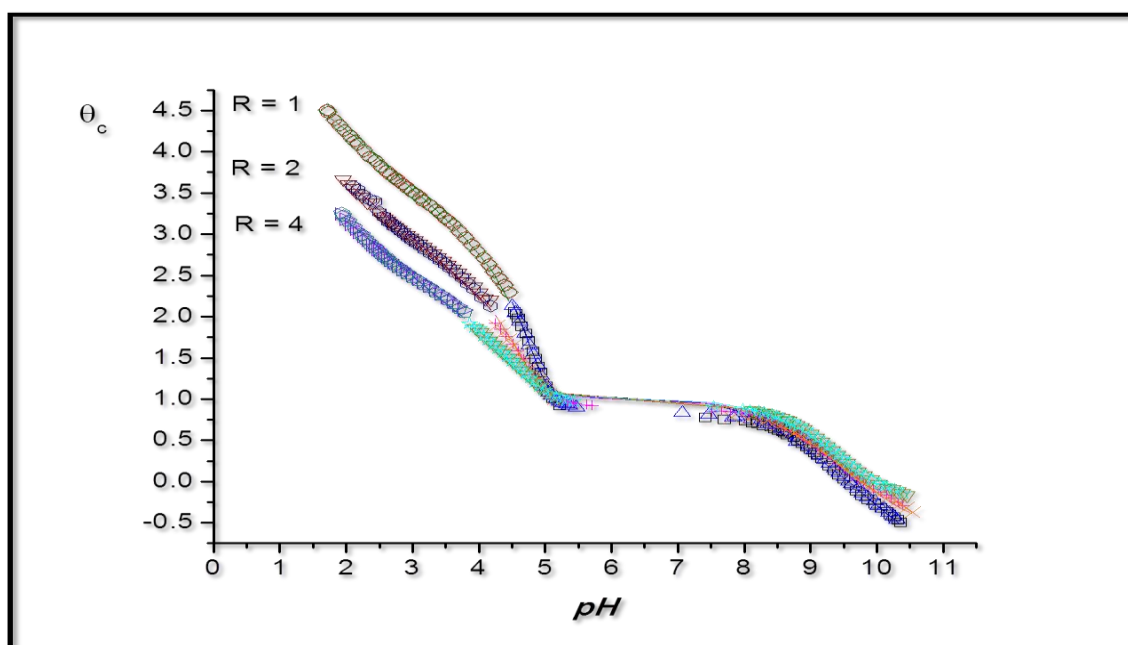


**Figura 5.** Diagrama de distribución de especies para el sistema  $H^+ -$  ácido glutámico obtenido en NaCl 1.0 M a 25 °C.

La especie que se encuentra en mayor proporción en el intervalo  $1.8 \leq pH \leq 2.25$  es el catión  $H_3C^+$ . La especie neutra  $H_2C$ , es abundante en el intervalo  $2.25 \leq pH \leq 4.10$ . En el intervalo  $4.10 \leq pH \leq 9.35$  abunda la especie mayoritaria  $HC^-$ , mientras que a pH más alcalino prevalece el ion  $C^{2-}$ .

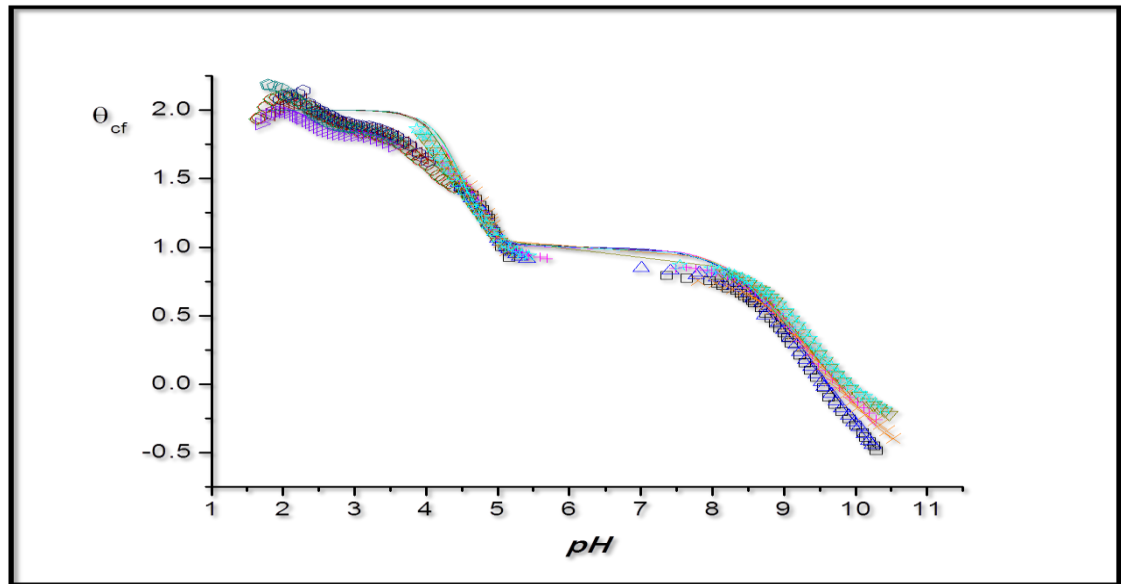
## 5.2. Sistema $H^+$ - Mo(VI) - ácido glutámico

En las **figuras 6, 7 y 8** se representan los datos experimentales [**H, B, C, E<sub>o</sub>, J, (v, E)<sub>np</sub>]<sub>ns</sub> del sistema  $H^+$  - Mo(VI) - ácido glutámico, en términos de  $\theta_c(pH)$ ,  $\theta_b(pH)$  y  $\theta_{cf}(pH)$ , respectivamente, así como las correspondientes curvas calculadas suponiendo el modelo formado por las especies  $[H(MoO_4)C]^{2-}$ ,  $[(MoO_4)C]^{3-}$ ,  $[OH(MoO_4)C]^{4-}$ ,  $[H_4(MoO_4)C_2]^2$ ,  $[H_2(MoO_4)C_2]^{4-}$ ,  $[H(MoO_4)C_2]^{5-}$ , cuyas constantes de equilibrio se dan en la **tabla 9**.**

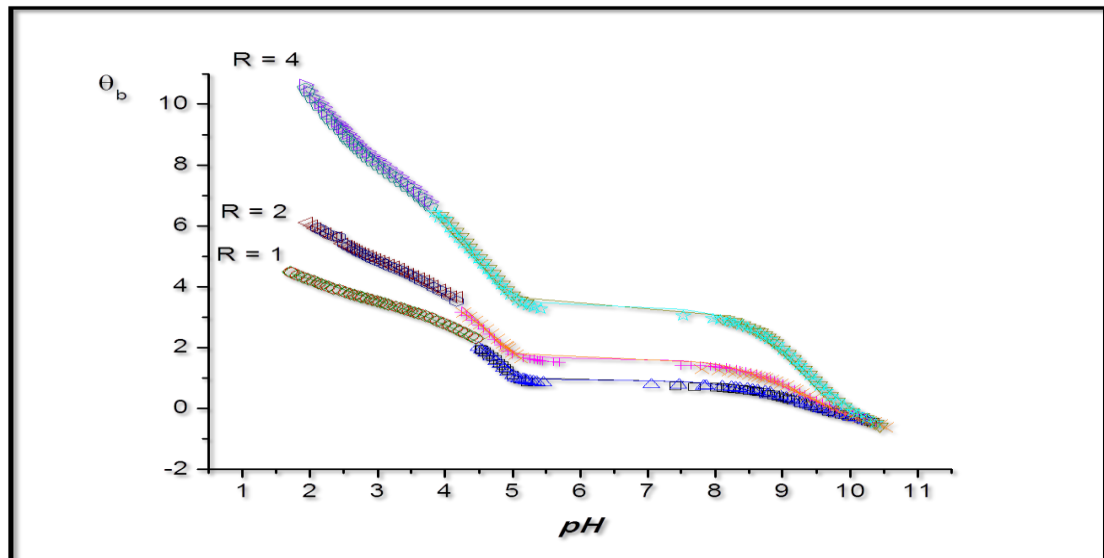


**Figura 6.** Datos  $\theta_c(pH)$  del sistema  $H^+$  - Mo(VI) - ácido glutámico (NaCl 1.0 M, 25°C)  $R = 1, 2$  y 4.

Se observa que en la zona ácida las curvas  $\theta_c(pH)$  se separan a medida que aumenta el valor de  $R$  y luego se juntan en plateau, hasta volver a reunirse a  $pH$  muy alcalino.



**Figura 7.** Datos  $\theta_{cf}(pH)$  del sistema  $H^+ - Mo(VI) - \text{ácido glutámico}$  (NaCl 1.0 M, 25°C)  $R = 1, 2$  y 4.



**Figura 8.** Datos  $\theta_b(pH)$  del sistema  $H^+ - Mo(VI) - \text{ácido glutámico}$  (NaCl 1.0 M, 25°C)  $R = 1, 2$  y 4.

De las figuras anteriores se observa, que la función  $\theta_{Cf}(pH)$  muestra un comportamiento similar a  $\theta_{Cb}(pH)$ .

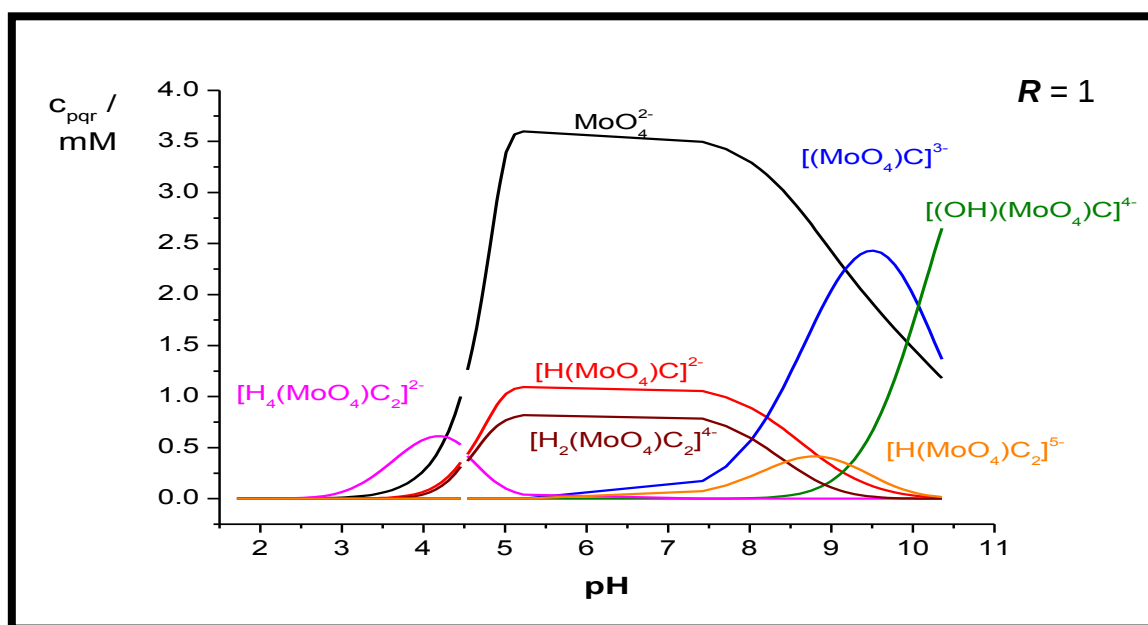
En la **tabla 9**, se reúnen las constantes de equilibrio en términos de  $\log \beta_{pqr}$  del sistema  $H^+$  - Mo(VI) - ácido glutámico ( $C^{2-}$ ) (NaCl 1.0 M, 25°C).

**Tabla 9.** Constantes de equilibrio em términos de  $\log \beta_{pqr}$  del sistema  $H^+$  - Mo(VI) - ácido glutámico ( $C^{2-}$ ) (NaCl 1.0 M, 25°C).

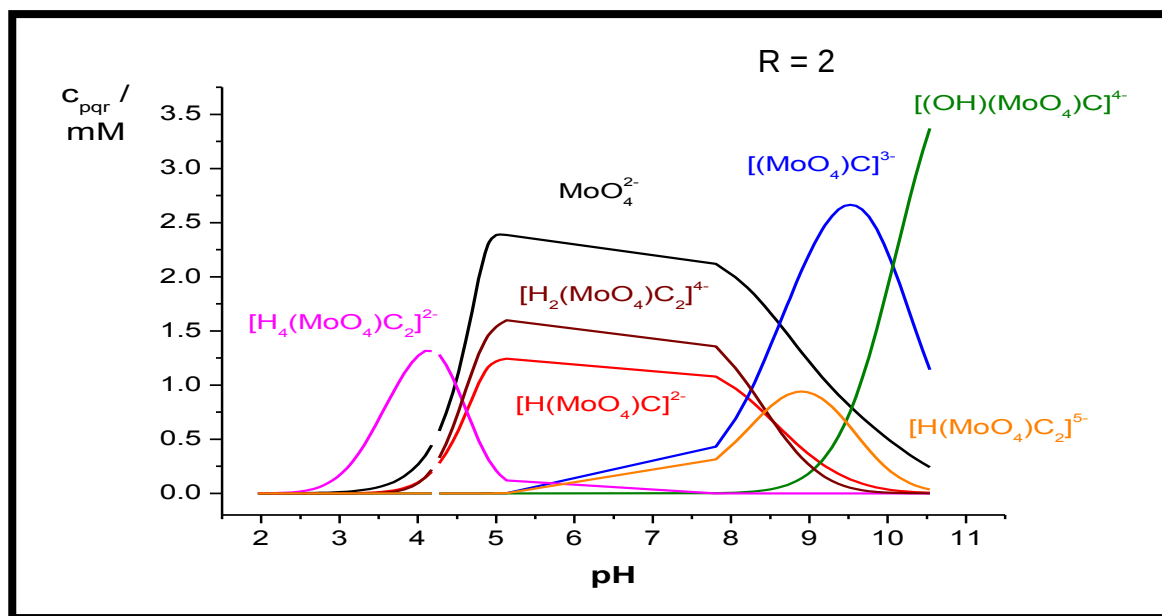
| Especies               | $\log \beta_{pqr} (3\sigma)$ |          |          |
|------------------------|------------------------------|----------|----------|
| $[H(MoO_4)C]^{2-}$     | 11.37(9)                     | 11.4(1)  | 11.9(1)  |
| $[(MoO_4)C]^{3-}$      | 3.17(5)                      | 3.15(6)  | 3.17(9)  |
| $[OH(MoO_4)C]^{4-}$    | -6.90(4)                     | -6.95(6) | -6.92(9) |
| $[H_4(MoO_4)C_2]^{2-}$ | 32.28(9)                     | 32.22(6) | 32.96(7) |
| $[H_2(MoO_4)C_2]^{4-}$ | 23.14(8)                     | 23.08(6) | 23.91(6) |
| $[H(MoO_4)C_2]^{5-}$   | 14.7(2)                      | 14.3(2)  | 15.0(2)  |
| $\sigma(\theta_C)$     | 0.046                        |          |          |
| $\sigma(\theta_B)$     |                              | 0.081    |          |
| $\sigma(\theta_{Cf})$  |                              |          | 0.103    |

De la tabla anterior se deduce que la menor dispersión se obtuvo para  $\theta_c(pH)$ .

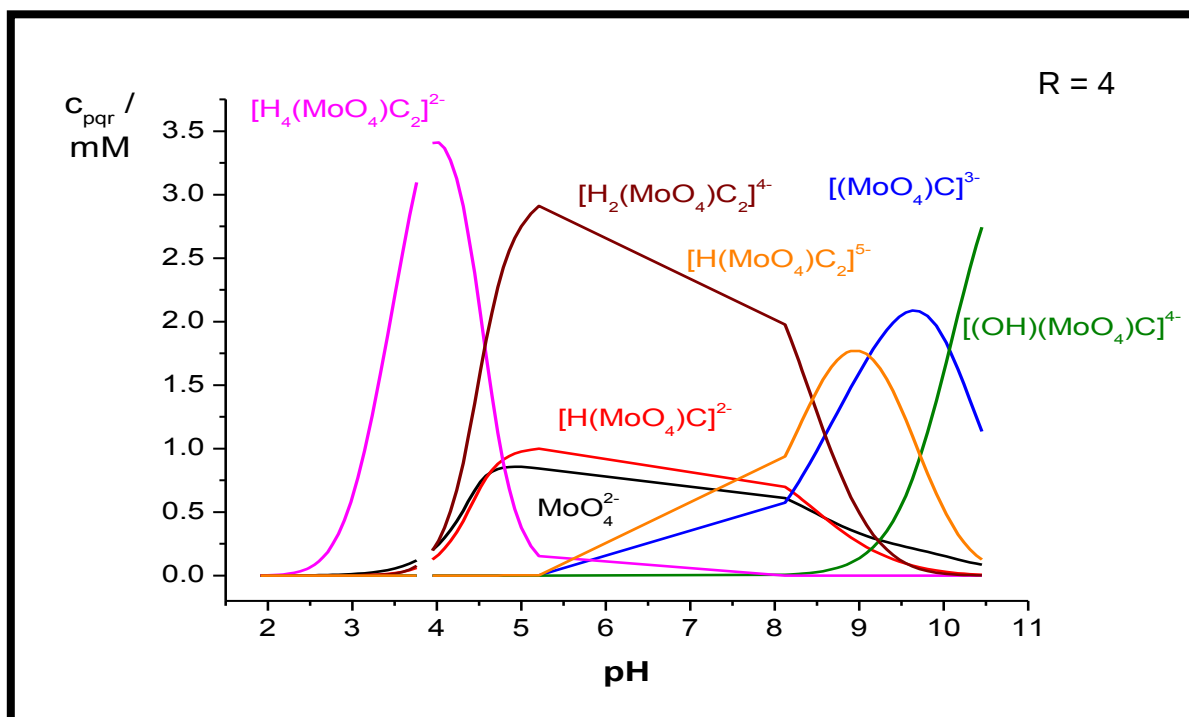
A partir de las constantes dadas en la tabla anterior fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema, **figuras 9, 10 y 11**, para las relaciones  $R = 1, 2$  y  $4$  respectivamente.



**Figura 9.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $\text{H}^+ - \text{Mo(VI)} - \text{ácido glutámico (C}^{2-}\text{)}$  (NaCl 1.0 M, 25°C) para  $R = 1$ .



**Figura 10.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $\text{H}^+ - \text{Mo(VI)} - \text{ácido glutámico (C}^{2-}\text{)}$  (NaCl 1.0 M, 25°C) para  $R = 2$ .



**Figura 11.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $\text{H}^+$  - Mo(VI) - ácido glutámico ( $\text{C}^{2-}$ ) (NaCl 1.0 M, 25°C) para  $R = 4$ .

La **figura 9** ( $R = 1$ ), se observa que las especies predominantes son:  $\text{MoO}_4^{2-}$  en el intervalo de  $4.5 \leq \text{pH} \leq 10$ ,  $[\text{H}(\text{MoO}_4)\text{C}]^{2-}$  en el intervalo de  $4.5 \leq \text{pH} \leq 9$ ,  $[(\text{MoO}_4)\text{C}]^{3-}$  en el intervalo de  $8 \leq \text{pH} \leq 10$  y por último  $[(\text{OH})(\text{MoO}_4)\text{C}]^{4-}$  a  $\text{pH} \geq 9.5$ . Mientras que los complejos que se encuentran en menor concentración son:  $[\text{H}_4(\text{MoO}_4)\text{C}_2]^{2-}$  en el intervalo de  $3.5 \leq \text{pH} \leq 4.5$ ,  $[\text{H}_2(\text{MoO}_4)\text{C}_2]^{4-}$  en el intervalo de  $5 \leq \text{pH} \leq 8$  y  $[\text{H}(\text{MoO}_4)\text{C}_2]^{5-}$  en el intervalo de  $8 \leq \text{pH} \leq 9.5$ .

Para la relación  $R = 2$ , **figura 10** se tiene que en el intervalo de  $3 \leq \text{pH} \leq 4.5$  abunda solamente el complejo  $[\text{H}_4(\text{MoO}_4)\text{C}_2]^{2-}$ . Luego en el intervalo de  $\text{pH}$  de 4.5 a 8 prevalece el molibdeno libre  $\text{MoO}_4^{2-}$ , y los complejos  $[\text{H}_2(\text{MoO}_4)\text{C}_2]^{4-}$  y  $[\text{H}(\text{MoO}_4)\text{C}]^{2-}$ . Para el intervalo de  $8 \leq \text{pH} \leq 10.5$ , está presente en mayor proporción el complejo

$[\text{MoO}_4]\text{C}]^{3-}$ , y a  $pH \geq 9.5$   $[(\text{OH})(\text{MoO}_4)\text{C}]^{4-}$ . En menor concentración se encuentra el complejo  $[\text{H}(\text{MoO}_4)\text{C}_2]^{5-}$  en el intervalo de  $8 \leq pH \leq 10$ .

Finalmente para  $R = 4$  (figura 11) la especie  $[\text{H}_4(\text{MoO}_4)\text{C}_2]^{2-}$  también predomina en el intervalo de  $pH$  que va desde 3 hasta 4.5, y para el intervalo de  $4.5 \leq pH \leq 8$  se encuentran las especies  $[\text{H}_2(\text{MoO}_4)\text{C}_2]^{4-}$ ,  $[\text{H}(\text{MoO}_4)\text{C}]^{2-}$  y  $\text{MoO}_4^{2-}$ . De  $pH$  7 a 10 está presente el complejo  $[\text{H}(\text{MoO}_4)\text{C}_2]^{5-}$  y de  $pH$  6.5 a 10.5 la especie  $[\text{MoO}_4]\text{C}]^{3-}$  ambas en baja concentración. Para  $pH$  mayor a 9.5 la especie predominante es  $[(\text{OH})(\text{MoO}_4)\text{C}]^{4-}$ .

En resumen, podemos concluir que en las condiciones experimentales en las cuales se realizaron los experimentos (NaCl 1.0 M, 25°C) existen en cantidad apreciable las especies  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $[\text{MoO}_4]\text{C}]^{3-}$ ,  $[(\text{OH})(\text{MoO}_4)\text{C}]^{4-}$ ,  $[\text{H}_4(\text{MoO}_4)\text{C}_2]^{2-}$  y  $[\text{H}_2(\text{MoO}_4)\text{C}_2]^{4-}$ ; y en menor concentración los complejos  $[\text{H}(\text{MoO}_4)\text{C}]^{2-}$  y  $[\text{H}(\text{MoO}_4)\text{C}_2]^{5-}$ . Cabe destacar que el complejo  $[\text{MoO}_3]^{2-}$  reportado en la bibliografía no fue detectado en este trabajo.

## **6. CONCLUSIONES**

- ❖ Con las medidas de fuerzas electromotrices  $emf(H)$  se determinaron las constantes de acidez del ácido glutámico, utilizando como medio iónico NaCl 1.0 M a 25°C. El tratamiento de los datos obtenidos con el programa computacional LETAGROP dio los siguientes resultados  $pK_{a1} = 2.35(3)$ ,  $pK_{a2} = 4.09(2)$  y  $pK_{a3} = 9.25(1)$ . Estos valores son muy cercanos a los encontrados en la bibliografía, a pesar de que las condiciones de medidas empleadas son diferentes. También se calcularon las constantes de formación (nivel  $C^{2-}$ ) y se obtuvieron los siguientes valores  $\log \beta_{101} = 9.25(1)$ ,  $\log \beta_{201} = 13.34(1)$  y  $\log \beta_{301} = 15.69(2)$ .
  
- ❖ Igualmente en NaCl 1.0 M y a 25°C se estudió el sistema  $H^+$  - Mo(VI) - ácido glutámico por medio de medidas de  $emf(H)$ . Las especies que se encuentran presente de acuerdo al análisis realizado con el programa LETAGROP y LETAGROP/FONDO son:  $MoO_4^{2-}$ ,  $[MoO_4]C^{3-}$  ( $\log \beta_{pqr} = 3.17$ ),  $[(OH)(MoO_4)C]^{4-}$  ( $\log \beta_{pqr} = -6.90$ ),  $[H_4(MoO_4)C_2]^{2-}$  ( $\log \beta_{pqr} = 32.28$ ),  $[H_2(MoO_4)C_2]^{4-}$  ( $\log \beta_{pqr} = 23.14$ ),  $[H(MoO_4)C]^{2-}$  ( $\log \beta_{pqr} = 11.37$ ) y  $[H(MoO_4)C_2]^{5-}$  ( $\log \beta_{pqr} = 14.7$ ).

## 7. BIBLIORAFÍA

1. Consulta de la página web: <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/mo.htm> (20-11-2012).
2. R. Peralta C., M. Sánchez-Vázquez, I. F. Hernández-Ahuactzi, S. Sánchez-Ruiz, R. Contreras, A. Flores-Parra, S. E. Castillo-Blum, *Polyhedron*, 48, 72-74 (2012).
3. J. Valderrama, *Información Tecnológica*, vol. 8, Nro. 3 (1997).
4. P. Urbano, *Tratado de Fitotecnia General*. Grupo Mundi-Prensa, 2da. Edición España. 626, 627 (1988).
5. Lippincott, W. y Wilkins., *Remington: The science and Practice of Pharmacy* Editorial Médica Panamericana. 20va. Edición Uruguay, 2187 (2000).
6. H. Walji, *Vitaminas y minerales*. Editorial EDAF, S.L., 3ra. edición España. 110-112 (2007).
7. C. Enroth, B. Eger, K. Okamoto, T. Nishino, EF. Pai, *Crystal structure of bovine milk xanthine dehydrogenase and xanthine oxidase: structure-based mechanism of conversion*. 97 (2000)
8. S. Kalpakjian, S. Schmid, *Ingeniería y Tecnología*. Prentice Hall. 4ta Edición México, (2002)
9. E. Rochow, *Química Inorgánica Descriptiva*. Editorial Reverté, S. A. España (1981).

10. E. Ochiai, Química Bioinorgánica. Editorial Reverté S. A. 2da. Edición, España. 283-293 (2003).
11. J. Alindres J., *Estudio de los complejos de Molibdeno (VI) y ácido dietilentriaminopentacético (DTPA) empleando medidas de emf a 25 °C en NaCl 1.0 M*. TEG. Escuela de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2006).
12. A. D'Ascoli, *Aportación al Estudio de los Complejos de Molibdeno (VI) y Algunos Ácidos Aminopolicarboxílicos*, TD, CES, Postgrado en Química, Facultad de Ciencias, UCV, 5 (2002).
13. Y. Sasaki, L. Sillén, *Acta. Chem. Scand.* 18, 1014 (1964)
14. Y. Sasaki, I. Lindquist, L. G. Sillén, *Inorg. Nucl. Chem.*, 9, 93 (1959).
15. Y. Sasaki, L. G. Sillén, *Ark. Kemi*, 29, 253 (1968).
16. K. Tytko, B. Schönfeld, B. Buss, O. Glemser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12, 330 (1973).
17. N. Cubero, A. Monferrer, J. Villata, Tecnología de Alimentos: Aditivos Alimentarios, Grupo Mundi-Prensa. España. (2002).
18. N. Mendoza, Farmacología Médica. Editorial Médica Panamericana C. A., México (2008).
19. V. Manuel, A. Romero, *Estructura y función del Sistema Nervioso: Recepción sensorial y estados del organismo*. Manual Moderno. México (2001).

20. Y.C. Nuñez, *Estudio de formación de los complejos de cobre (II) con los aminoácidos: histidina, cisteína, ácido aspártico y ácido glutámico mediante medidas de emf(H) en KNO<sub>3</sub> 1.0 M a 25° C*. TEG. Escuela de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2012).
21. P. Balch, P. Nutrición, Dieta y Salud. Penguin Group. Estados Unidos. (1997)
22. R. Deng, J. Wu., *Chem. J. Chin. Univ.*, 853-856 (1991).
23. J. Ambrose, A. Covington, H. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.*, 65,1897 (1969)
24. D. Ismailov , A. Borisova, I. Savich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 207, 3, 651 (1972).
25. D.L. Rabenstein, M.S. Greenberg, R. Saetre, *Inorg. Chem.*, vol. 16, No. 5, 1241 (1977).
26. Farrokh-Gharib, K. Zare, K. Majlesi, *J. Chem. Eng. Data* 45, 833-836 (2000).
27. K. Majlesi, K. Zare, *J. of Molec. Liq.*, 125, 66-71 (2009).
28. F. Basolo y R. Johnson, "Química de los Compuestos de Coordinación", Editorial Reverté (1976).
29. B. León, *Estudio de la formación de los complejos de vanadio (V) con el ácido malónico por medio de medidas de fuerzas electromotrices, emf(H) (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG. Escuela de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2012).
30. M.L Araujo. "Complejos del ion de valencia mixta, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>3+</sup> con los Acidos Nitrilotriacético (NTA), Nitrilodiacéticopropiónico (NDAP) Nitrilotripropiónico (NTP)

e Iminodiacético (IDA), empleando KCl 3.0 M a 25 °C". Trabajo de Ascenso a la categoría Prof. Asociado, Facultad de Ciencias, UCV (2002).

31. J. D. Martínez, "*Estudio de la formación de complejos de valencia mixta con algunos aminoácidos*" Trabajo ascenso a la categoría de Asistente, Facultad de Ciencias. Escuela de Química, UCV (2010).
32. L.G. Sillén, *Acta, Chem. Scand.*, 16, 159 (1962), y N. Ingrid, L.G. Sillén , *Arkiv Kemi*, 23, 47 (1964).
33. L.G. Sillén, B. Warqvist, *Arkiv Kemi*, p. 31, 315, 341, 353, 365 ,377.(1968).
34. M.L. Araujo, *Contribución al Estudio de Complejos de Vanadio y Aminoácidos en solución acuosa*, Trabajo de ascenso a profesor Titular CES, Esc. Quím., Fac. Ciencias, UCV (2007).
35. I.G. Sayce, *Talanta*, 15, 1397 (1968).
36. A. Sabattini, A. Vacca, P. Gans, *Talanta*. 21, 53 (1974).
37. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, P. Gili, S. Domínguez, E. Chinea, R. Hernández-Molina, M.T. Armas, and E. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58:6,501-512 (2005).
38. T. Fomina y N. Dobrynina, *Zhur.Phys.Khim.*, 71, 49 (1997).
39. R. Lumb y A. Martell: *J. Phys . Chem.*, 57, 690 (1953).

40. T. Kiss, I. Sovago y I. Toth, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, 1967 (1997).
41. H. Scheidegger, W. Felty y D. Leussing, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 808 (1970).
42. A. Gergely, I. Nagypál y E. Farkas, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 699 (1974)













