

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



**ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DE MOLIBDENO (VI) CON
GLICINA POR MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES, EMF(H)
(NaCl 1.0 M, 25° C)**

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la ilustre Universidad Central de
Venezuela por el Br. David M. Camacho
C. para optar al título de Licenciado en
Química

Caracas, Octubre de 2015

Yo, Profesora Mary Lorena Araujo, Investigadora Titular del Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela (UCV), y el Profesor José Martínez, Investigador 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 DE MOLIBDENO (VI) CON GLICINA POR MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES, EMF (H) (NaCl 1.0 M, 25° C)

Que presenta el Br. David M. Camacho C., C. I. 17.219.847, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido revisado por nosotros y cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.



Dra. Mary Lorena Araujo

(Tutor)



Dr. José Daniel Martínez

(Tutor)

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

ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DE MOLIBDENO (VI) CON GLICINA POR MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES, EMF (H) (NaCl 1.0 M, 25° C)

Presentado por el Br. David M. Camacho C., C. I. 17.219.847, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.



Dra. Mary Lorena Araujo

(Tutor)



Dr. José Daniel Martínez

(Tutor)



Dr. Manuel Caetano

(Jurado)



Dra. Marisol Ortega

(Jurado)

Resumen

En este trabajo se estudiaron los sistemas H^+ - glicina y H^+ -Mo(VI)- glicina, en NaCl 1.0 M a 25 °C, utilizando medidas de fuerzas electromotrices ($emf(H)$). Los datos fueron analizados mediante el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP obteniéndose los siguientes resultados.

Sistema H^+ - glicina

Tabla a. Constantes de acidez en términos de $\log \beta_{por}$ y pK_a , del sistema H^+ - glicina en NaCl 1.0 M, 25 °C.

Reacción.	$\log \beta_{por} (3\sigma)$
$HC + H^+ \rightleftharpoons H_2C^+$	2.46(3)
$HC \rightleftharpoons H^+ + C^-$	-9.52(3)
$\sigma(\theta_c)$	0.030
pK_{a1}	2.46(3)
pK_{a2}	9.52(6)

Sistema H^+ - Mo(VI)- glicina

Tabla b. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ del sistema H^+ -Mo(VI)- glicina en NaCl 1.0 M, 25 °C.

Especie	pqr	$\log \beta_{pqr} (3\sigma)$	
$[MoO_3C]^-$	0 1 1	9.0(1)	8.97(9)
$[(OH)MoO_3C]^{2-}$	-1 1 1	4.23(4)	4.10(5)
$[(OH)_2MoO_3C]^{3-}$	-2 1 1	-5.41(7)	-5.51(9)
$\sigma(\theta_c)$		0.028	
$\sigma(\theta_B)$			0.12

Agradecimientos

Al gran poder de Dios.

A la UCV por permitirme ser parte de esta prestigiosa universidad.

A mis tutores por su apoyo, comprensión y por aguantar mi persistencia.

A mis padres, porque sus experiencias y enseñanzas han sido, son y serán mi guía en cada paso que doy.

A mi familia, mis amigos (TODOS), mis compañeros y todas aquellas personas que de alguna u otra manera me han brindado su apoyo y cariño durante esta etapa.
Va por Uds.!!!

SÍMBOLOS

H, B, C	Concentraciones totales analíticas de H ⁺ , Mo (VI) y ligandos HL
h, b, c	Concentraciones en equilibrio de H ⁺ , Mo (VI) y ligandos HL
HL	Glicina
β_{pqr}	Constante de equilibrio en el nivel HC
C_{pqr}	Concentración en equilibrio de un <i>complejo</i> (p, q, r, s)
<i>emf</i> (H)	Medidas de fuerzas electromotrices (EV)
E	Potencial (mV), pila REF // S / EV
E ₀	Potencial <i>estándar</i> (mV), pila REF // S / EV
EV	Electrodo de vidrio, pila REF // S / EV
(H)	Disolución <i>madre</i> de ácido fuerte (Na, H)Cl 1,0 M
(mi)	Medio iónico NaCl 1,0 M
(OH)	Disolución <i>madre</i> de base fuerte Na(Cl,OH) 1,0 M
J	Parámetro relacionado con el potencial de difusión en la unión líquida //, pila REF // S / EV
M	moles/L
mM	milimoles/L
Ns	n° de experimentos
Np	n° de puntos en un experimento
Nk	n° de complejos
<i>pH</i>	-log h
REF	Semipila de referencia, pila REF // S / EV
S	Disolución problema en el reactor, pila REF // S / EV
T	Disolución <i>titulante</i>
U	Suma de mínimos cuadrados
θ_B	número medio de protones disociados por mol de metal
θ_C	número medio de protones disociados por mol de ligando

INDICE

Pág.

1	INTRODUCCION	1
1.1	Generalidades del Molibdeno	2
1.2	Química del Molibdeno (VI)	3
1.3	Química del ligando	7
1.3.1	La glicina	9
1.4	Complejos de Mo(VI) – glicina	11
2	OBJETIVOS	13
2.1.	Objetivo General.....	14
2.2.	Objetivos Específicos	14
3	FUNDAMENTO TEORICO	15
3.1	Ley de Acción de Masas y Balances de Masa.....	16
3.2	Medidas de fuerzas electromotrices emf (H)	18
4	METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	20
4.1	Reactivos y disoluciones.....	21
4.2	Instrumentos de medida	22
4.3	Procedimiento de medida	22
5	TRATAMIENTO DE LOS DATOS	24
6	RESULTADOS Y DISCUSION	27
6.1	Sistema H+ - glicina.....	28
6.2	Sistema H+ - Mo(VI) – glicina	31
7	CONCLUSIONES	40
8	BIBLIOGRAFIA	42

1. INTRODUCCION

1.1. Generalidades del molibdeno

El molibdeno es un elemento químico de símbolo Mo, número atómico 42, posee un peso atómico 95,94 g/mol. Es un metal de transición que pertenece al grupo 6 de la tabla periódica y posee la configuración electrónica $[\text{Kr}]4d^55s^1$. El molibdeno forma compuestos en los cuales presenta estados de oxidación, 0, +2, +3, +4, +5, +6.¹

El molibdeno no se encuentra libre en la naturaleza y los compuestos que se pueden encontrar fueron confundidos con otros compuestos de otros elementos (carbono o plomo) hasta el siglo XVIII.² En 1778, Carl Wilhelm Scheele hizo reaccionar el mineral molibdenita (MoS_2) con ácido nítrico, obteniendo un compuesto con propiedades ácidas al que llamó "acidum molibdenae" (la palabra molibdeno proviene del griego "molybdos" que quiere decir "como el plomo", puesto que era confundido con este elemento).³

El molibdeno se usó muy poco, y sólo dentro del laboratorio. Durante mucho tiempo no había un uso industrial para el molibdeno. La compañía francesa Schneider Electric hizo la primera armadura de placas de acero de molibdeno en 1894. Hasta la Primera Guerra Mundial, la mayoría de las fábricas de armaduras también utiliza aleaciones de molibdeno. En la primera guerra mundial, algunos tanques británicos estaban protegidos por 75 mm de planchas de manganeso, pero esto resultó ser ineficaz. Las placas de manganeso fueron sustituidas por planchas de 25 mm de molibdeno. Este cambio permitió más velocidad, y maniobrabilidad.²

El molibdeno no se encuentra como metal libre en la naturaleza. Se encuentra en muchas partes del mundo, 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 tratamiento del cobre.¹

La principal fuente del molibdeno es el mineral molibdenita MoS_2 , y los molibdatos wolfenita, PbMoO_4 y MgMoO_4 . Su abundancia es de aproximadamente 1,2ppm; y las reservas naturales, principales fuentes de producción y reservas de molibdeno se encuentran en América, en forma más precisa en cinco países: Estados Unidos, Chile, Canadá, Perú y México, donde se concentra el 80 % de las reservas mundiales de este metal.⁴

Se obtiene en forma de polvo y tiene un color gris mate. Sin embargo, cuando se convierte a la forma masiva por fusión se convierte en una forma brillante, color blanco plateado, apariencias y propiedades típicamente metálicas.⁵

1.2. Química del molibdeno (VI)

La química del molibdeno en disolución acuosa es bastante conocida, en particular la del molibdeno (VI). Hasta hace poco tiempo los iones acuosos de valencia más bajas han sido en su mayoría identificados y sus estructuras establecidas.⁶

De todos los estados de oxidación del molibdeno, los compuestos formados con Mo(VI) son más estables que los correspondientes de Cr(VI), lo cual se debe a que este es más oxidante que aquel.⁵ Existe mayor tendencia del Mo(VI) a formar especies polinucleares en comparación con el Cr(VI), en donde la reacción de polimerización se detiene en dimeros.⁷ La **tabla 1**, muestra las hidroxoespecies más comunes del Mo según el correspondiente estado de oxidación.^{8,9}

Tabla 1. Estados de oxidación del molibdeno y sus características en disolución.^{8,9}

Estado de oxidación	Nuclearidad	Formula	Color de la disolución
Mo(II)	Dímero	$\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_8^{+4}$	Rojo
Mo(III)	Monómero	$\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$	Amarillo
Mo(III)	Dímero	$\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{+4}$	Verde
Mo(IV)	Trímero	$\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9^{+4}$	Rojo
Mo(V)	Dímero	$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{+4}$	Naranja
Mo(VI)	Monómero($\text{pH} \geq 7$) Polímeros($\text{pH} \leq 7$)	MoO_4^{-2} $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{-6}$ $\text{Mo}_8\text{O}_{24}^{-4}$	Incoloras

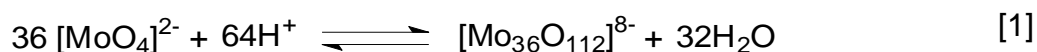
El molibdeno (VI) es el estado de oxidación más estable; a $\text{pH} > 7$ predomina el anión MoO_4^{2-} , mientras que a pH menores y a altas temperaturas ocurre la polimerización, generando las especies octaédricas $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ y $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, brevemente Mo_7 y Mo_8 . En disolución no parece haber cantidades detectables de especies polinucleares entre Mo_1 y Mo_7 ,^{9,10} lo cual aparentemente se debe a que en la zona básica el intercambio con el H_2O es bastante lento.¹¹ Este intercambio se hace más rápido al disminuir el pH debido a la alta reactividad del ion MoO_4^{2-} a la protonación para formar el ion $\text{MoO}_3(\text{OH})^-$,¹² lo cual produce el efecto de inducir el cambio de índice de coordinación de cuatro a seis al pasar de la forma $\text{MoO}_3(\text{OH})^-$ a $\text{Mo}(\text{OH})_6^-$.¹³ Hasta ahora en el intervalo $2 < \text{pH} < 7$, no se han detectado en equilibrio especies con 2-6 átomos de molibdeno, sino que solamente se forman especies de formula $\text{H}_n\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-n}$ ($n=0-3$) y $\text{H}_m\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{-4}$ ($m=0-1$).⁹

Algunos autores han sugerido que a pH 1-2 se forman dímeros de formula $[\text{H}_n\text{Mo}_2\text{O}_4]^{4+n}$ ($n=0-2$).¹⁴ Otras evidencias sugieren la formación del monómero

$[\text{MoO}_2]^{2+n}$ ¹⁶ el cual sufre una fuerte condensación para formar complejos con 19¹² o más átomos de Mo.^{9,15,16}

En disolución no parece haber cantidades detectables de especies polinucleares en Mo₁ y Mo₇.¹⁰ En cambio, en estado sólido si se forman compuestos del tipo Mo₂, Mo₄ y Mo₆, cuyas estructuras han sido estudiadas con detalles.⁵ Los monómeros y dímeros del ion acuoso Mo (VI) $[\text{Mo}(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}]^+$ y $[\text{Mo}_2\text{O}(\text{OH})_9\text{-(H}_2\text{O)}_{1+n}]^{1+n}$ están presentes en equilibrio a una acidez > 0.2 M. La dimerización del monómero $[\text{Mo}(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}]^+$ a $[\text{Mo}_2\text{O}(\text{OH})_9(\text{H}_2\text{O})]^+$ se ha investigado vía *UV-Visible* en disoluciones de HClO₄ 6 M, donde aparentemente existen tres especies diméricas.^{17,9} Otras evidencias experimentales sugieren que tiene lugar la formación del ion MoO₂²⁺,^{9,15} lo cual ha sido corroborado posteriormente,^{9,17} cuando además de la formación de los cationes monoméricos $[\text{MoO}_3\text{H}_n]^{n+}$ (n = 0 - 2), se ha propuesto la existencia de dímeros catiónicos del tipo $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^+(n= 0-1)$ y $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ en HClO₄ 8 M.⁹

En la década de los 60, Sasaki y Sillén^{9,18,19} estudiaron la protonación del molibdeno (VI) y describieron la presencia entre *pH* 2 - 7 de los isopolimolibdatos $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_n]^{n-6}$ (n = 0-3) y de una especie con 19 átomos de Mo en el intervalo de *pH* 1 – 2. Pero, en 1973 Tytko *et al.*^{9,20} propusieron que este complejo no contiene 19 sino 36 átomos de 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^{9,18,19} 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.⁹

En la **tabla 2** se muestran las constantes de hidrólisis reportadas en la bibliografía por D'Ascoli, en términos de $\log \beta_{pq}$ obtenidas en NaCl 1.0 M, 25°C, del sistema $H^+ - MoO_4^{2-}$.⁹

Tabla 2. Constantes de formación en términos de β_{pq} para el sistema $H^+ - MoO_4^{2-}$ reportadas en la bibliografía en NaCl 1.0 M, 25°C.⁹

Reacciones	$\log \beta_{pq0} (3\sigma)$
$MoO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HMoO_4^-$	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

$\theta = \#$ medio de protones asociados por mol de Mo(VI)

1.3. Química del ligando

El ligando a ser empleado en este trabajo es un aminoácido. Los aminoácidos se definen como cualquier molécula que contiene un grupo amino y un grupo ácido; sin embargo, éste término casi siempre se utiliza para designar a un α -aminoácido.²¹ Los aminoácidos constituyen el alfabeto de la estructura proteica, y determinan muchas propiedades importantes de las proteínas. La estructura general de un aminoácido puede apreciarse en la **figura 1**.

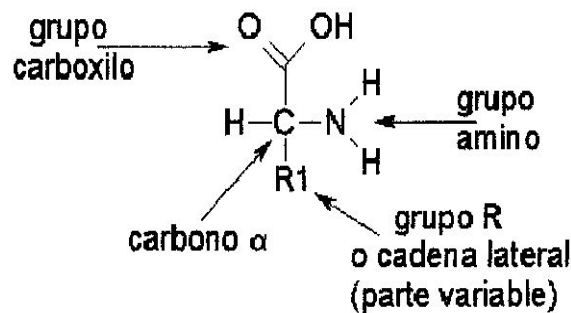


Figura 1. Estructura general de los aminoácidos.²²

Los aminoácidos se distinguen entre ellos por la existencia de un grupo R que se encuentra unido al carbono- α (excepto en el caso de la glicina, donde el grupo R es el átomo de hidrógeno).

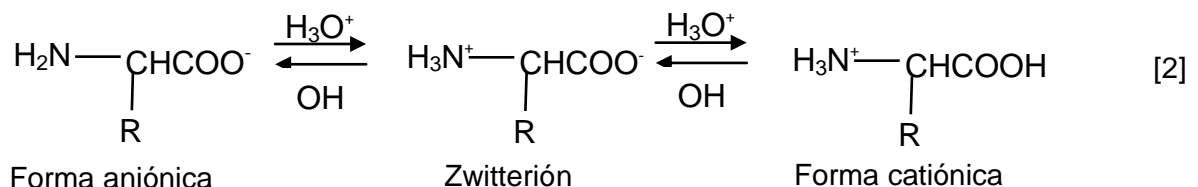
Generalmente los aminoácidos se clasifican dependiendo de la polaridad de sus grupos R. Existen cuatro clases principales:

1. Aminoácidos con grupos R no polares o hidrófobos: esta familia contiene cinco aminoácidos con grupos R que son hidrocarburos alifáticos (alanina, leucina, isoleucina, valina y prolina), dos con anillos aromáticos (fenilalanina y triptófano) y uno que contiene azufre (metionina). Como grupo, estos

aminoácidos son menos solubles en el agua que los aminoácidos con grupos R polares.²²

2. Aminoácidos con grupos R polares sin carga: estos aminoácidos son relativamente más solubles en el agua que los aminoácidos con grupos R no polares. Esta familia contiene a los aminoácidos serina, treonina, tirosina, asparagina, glutamina, cisteína y glicina.²²
3. Aminoácidos con grupos R cargados positivamente: los aminoácidos básicos, en los que los grupos R poseen carga positiva neta a pH 7, poseen todos seis átomos de carbono. Los miembros de este grupo son la lisina, arginina y histidina.²²
4. Aminoácidos con grupos R cargados negativamente: los dos miembros de esta clase son los ácidos aspártico y glutámico, cada uno de los cuales posee un segundo grupo carboxílico que se halla completamente ionizado y por tanto, cargado negativamente a pH 6-7.²²

Los aminoácidos cristalizados poseen puntos de fusión relativamente altos. Son mucho más solubles en agua que en los disolventes menos polares y tienen momentos dipolares mucho más grandes que las aminas o los ácidos por separado. Poseen una carga positiva en soluciones ácidas (pH bajo) y carga negativa en soluciones básicas (pH alto). Hay un pH intermedio donde las dos formas del aminoácido se encuentran en la misma proporción por lo que la molécula se encuentra eléctricamente neutra, a este estado se le conoce como zwitterión o ión dipolar y a dicho pH se le denomina punto isoeléctrico del aminoácido, pI ,^{23,24} porque este no se mueve cuando se coloca en un campo eléctrico, es decir, no migra ni hacia el polo positivo ni hacia el polo negativo ya que las cargas están equilibradas.²⁵



1.3.1. La glicina

La glicina ($C_2H_5O_2H$, ácido 2-aminoetanoico), es el aminoácido más simple, **figura 2**. El zwitterion de este aminoácido está favorecido energéticamente, tanto en disolución como en estado sólido, por lo que generalmente se le encuentra bajo esta forma. ²⁶ Es el aminoácido más pequeño y el único no quiral de los 20 aminoácidos presentes en las células. La glicina es un aminoácido no esencial. Otro nombre (antiguo) de la glicina es glicocola. ²⁶

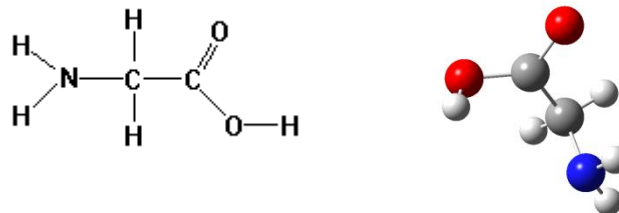


Figura 2. Estructura del aminoácido glicina. ²⁶

La glicina puede existir en tres formas diferentes, dependiendo del *pH* de la solución, estas formas son: la catiónica $[H_2C]^+$, la zwitteriónica $[HC]^\pm$ y la forma aniónica $[C]^-$. En disoluciones acuosas la glicina está estabilizada a través de puentes de hidrógeno con las moléculas de agua. ²⁶

Puede actuar como un ligando bidentado para coordinarse con iones metálicos a través del grupo amino y el grupo carboxilato, formando así complejos estables o bien, como un ligando monodentado a través del grupo carboxilato (con el grupo amino protonado). A altos valores de *pH*, especialmente si no hay suficiente exceso de ligando, se forman también hidroxocomplejos. ^{22,27}

La glicina es el neurotransmisor más importante en la medula espinal y en el tallo cerebral de los vertebrados. Estudios entre atletas han demostrado que incrementa el nivel de creatina en los músculos y también de las somatotrofinas; de esta manera es posible beneficiarse con un incremento en la fuerza y masa muscular. Es también utilizada por el hígado para eliminar fenoles que son tóxicos y para formar sales biliares. Es un neurotransmisor inhibitorio en el cerebro al que protege en convulsiones como epilepsia, útil en la ansiedad y el insomnio, ayuda en la cicatrización de heridas, acidez excesiva del estómago y en la capacidad cognitiva y la memoria.²⁸

Este aminoácido se puede clasificar como de cadena lateral no polar e hidrofóbico.²⁹

La glicina se encuentra en muchos alimentos con alto contenido de proteínas, como el pescado, la carne, el pollo, los frijoles y los productos lácteos. Existe información científica confiable que demuestra que la glicina reduce ciertos síntomas de esquizofrenia y mejora la evaluación psiquiátrica.³⁰

La **tabla 3**, presenta las constantes de acidez, reportadas en la bibliografía, a diferentes condiciones de temperatura y medio iónico para la glicina.

Tabla 3. Valores de pK_a del sistema H^+ -glicina, reportadas en la bibliografía en diferentes condiciones.

Medio iónico/°C	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
NaCl 0.10 M / 23	--	9.74	31
NaCl 0.10 M / 25	--	9.62	32
NaCl 0.15 M / 20	--	9.78	32
NaCl 0.15 M / 25	--	9.60	33
NaCl 0.15 M / 37	--	9.21	34
NaCl 0.15 M / 37	--	9.21	31
NaCl 0.15 M / 37	--	9.27	32
NaCl 0.15 M / 37	--	9.21	32
NaCl 0.2 M / 25	--	9.88	35
NaCl 1.0 M / 25	--	9.65	32
NaCl 1.0 M / 25	--	9.65	32
NaCl 1.0 M / 25	--	9.65	32
NaCl 1.0 M / 25	--	9.63	32
NaCl 1.0 M / 25	--	9.65	36
NaCl 5,0 M / 25	--	10.60	31

No se reportan los errores

Se observa que el pK_{a1} no lo reporta ninguno de los trabajos en NaCl. Hay variación ligera de los valores del pK_{a2} en los trabajos reportados, atribuible a las diferentes escalas de actividades empleadas.

1.4. Complejos de Mo(VI)-glicina

En la bibliografía consultada no se encontraron referencias acerca de la formación de complejos del sistema H^+ -Mo(VI)-glicina.

Sin embargo, recientemente fueron estudiados sistemas similares en equilibrio, la **tabla 4** muestra los resultados en forma comparativa, a pesar que estructuralmente estos ligandos no son iguales al que será utilizado en este trabajo.

Tabla 4. Tabla comparativa de las constantes de equilibrio en términos de $\log \beta_{pqr}$ de los sistemas H^+ -Mo(VI)-ligandos (C^{2-}) (NaCl 1.0 M, 25°C).

Complejos (p,q,r)	H ⁺ -Mo(VI)- α -alanina (p,q,r)	H ⁺ -Mo(VI)-aspártico (p,q,r)	H ⁺ -Mo(VI)-glutámico (p,q,r)	H ⁺ -Mo(VI)-prolina (p,q,r)
	$\log \beta_{pqr} (3\sigma)$			
0,1,1	2.81(6)	3.38(7)	3.17(5)	9.3
1,1,1	11.5(2)	12.12(5)	11.37(9)	13.1(2)
2,1,1	16.6(1)	16.5(2)	-	-
1,1,2	-	-	14.7(2)	22.1(1)
2,1,2	23.79(8)	23.8(1)	23.14(8)	25.8(2)
-1,1,1	-7.96(8)	-7.33(9)	-6.90(4)	5.27(4)
4,1,2	32.0(1)	33.07(7)	32.28(9)	-
3,1,2	28.5(1)	-	-	-
$\sigma(\theta_c)$	0.033	0.049	0.046	0.020
Referencia	37	38	39	40

Se observa que para todos los sistemas hay coincidencia en algunas de las especies, como también de los valores de las constantes de formación obtenidas.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

- Estudiar la formación de las especies y determinar las respectivas constantes de estabilidad de los complejos formados en el sistema H^+ -Mo(VI)-glicina, empleando medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ en NaCl 1.0 M a 25°C.

2.2. Objetivos específicos

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

3. FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1. Ley de acción de masas y balances de masa

Los químicos noruegos Cato M. Guldberg y Peter Waage, sugieren que la velocidad de una reacción depende tanto del número de moléculas implicadas y de las “masas activas” de los reactivos, por ello, si las “masas activas” se sustituyen por actividades la velocidad de la reacción de un solo paso está dado por [4]:⁴⁰



$$v = k [H]^p [B]^q \quad [4]$$

Las cargas se omiten por brevedad

donde K es la constante de velocidad. Similarmente, la velocidad de reacción inversa está relacionada con la actividad de los productos mediante la expresión [5]:

$$v' = k' [H_p B_q]^c \quad [5]$$

En equilibrio, las velocidades de formación y reacción inversa expresadas por [4] y [5] respectivamente, son iguales ⁴⁰

$$k [H]^p [B]^q = k' [H_p B_q]^c \quad [6]$$

por lo tanto

$$K_{eq} = \frac{[H_p B_q]^c}{[H]^p [B]^q} \quad [7]$$

donde K_{eq} , es la constante de equilibrio. La ecuación [7] que se ha convertido en la conocida Ley de acción de masas.^{40,42}

De manera general que para la reacción [3] en una disolución acuosa, donde, $H = H^+$ y $B =$ metal, que interaccionan entre sí para formar uno o más complejos de la forma $H_p B_q$, brevemente (p, q) , la concentración de los mismos, c_{pq} viene dada a través de la ley de acción de masas, según [8]:

$$c_{pq} = \Phi_{pq} \beta_{pq} h^p b^q \quad [8]$$

donde h y b son las concentraciones en equilibrio de los reactivos H^+ y metal, β_{pq} y Φ_{pq} representan la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p, q) , respectivamente.^{40,43}

La presencia en alta concentración de un electrolito inerte en disoluciones, permite que 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, esto permite emplear los valores de concentración en lugar que los valores de actividad en las expresiones termodinámicas como la ecuación de Nernst, la ley de acción de masas [8], entre otras.⁹

De forma análoga a la elección del estado de referencia para el establecimiento en disoluciones acuosas de la *escala de actividad* del agua tradicional, donde se supone que los coeficientes de actividad se aproximan a 1 conforme la composición de la solución se acerca a la del agua pura, se ha definido una nueva escala conocida como *escala de actividad del medio iónico*, donde se considera que los coeficientes de actividad se aproximan a la unidad conforme la composición de la disolución se acerca a la del disolvente. Se ha demostrado que termodinámicamente es correcta la aproximación. La única diferencia radica en que se utiliza una escala de referencia diferente.⁹

Cuando se emplea el agua como disolvente, β_{pqr} realmente no se conoce, ya que ϕ varía considerablemente con la fuerza iónica y por lo tanto, su valor se calcula extrapolando la fuerza iónica = 0. Al emplear un medio iónico inerte de concentración elevada, se conservan las concentraciones de reactivos y complejos mucho más bajas que la de los iones del medio, puesto que ϕ_{pqr} se mantiene constante y por definición igual a 1, es decir se cumple la ecuación [9].⁹

$$\log \beta_{pqr} = \log \beta_{pqr}^{\circ} \quad [9]$$

En contraste al caso clásico de la *escala de actividades del agua*, β_{pqr} puede considerarse como la constante termodinámica β_{pqr}° en el medio iónico inerte elegido como disolvente, cumpliéndose [8]. De aquí la gran ventaja de esta escala de actividades del medio iónico sobre la escala tradicional del agua.^{9,37}

3.2. Medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$

El método más adecuado para la determinación de las constantes de estabilidad es la medida de fuerzas electromotrices, por que determina por lo menos una de las concentraciones de las especies iónicas en el equilibrio con muy buena exactitud.⁴⁰

Los métodos potenciométricos se basan en la medida del potencial eléctrico (respecto a una referencia) de un electrodo sumergido en la disolución problema, a partir de la cual es posible establecer la concentración de la misma directa o indirectamente. La concentración de los H^+ en equilibrio h , puede ser determinada empleando una celda como la mostrada en la ecuación [10] donde REF es el electrodo de referencia (NaCl 1.0 M / NaCl 1.0 M, AgCl / Ag); **S** es la disolución problema en equilibrio y EV = electrodo de vidrio.

$$\text{REF // S / EV} \quad [10]$$

A 25 °C el potencial de la pila [10], puede ser determinado empleando la ecuación de Nernst [11], donde E_0 es el potencial normal y J es una constante relacionada con el potencial de difusión de la unión líquida //.⁴⁰

$$E = E_0 + J h + 59.16 \log h \quad [11]$$

En disoluciones que contengan sólo ácido o base fuerte se cumple el balance de H^+ [7], y a $pH < 7$, $h = H$, por lo tanto la ecuación [11] se transforma en la [13]. En consecuencia, se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila [10], valorando una alícuota de la solución $\{H\}$ por adiciones sucesivas de la solución $\{OH\}$, para determinar los parámetros E_0 y J de la ecuación [11].^{40,45,46}

$$h = H + K_w h^{-1} \quad [12]$$

$$E - 59.16 \log H = E_0 + J H \quad [13]$$

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos y disoluciones

- NaCl
- NaOH
- HCl
- $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- N_2 libre de CO_2
- Agua destilada
- Glicina

Se emplearon las siguientes disoluciones, **tabla 5**.

Tabla 5. Reactivos y disoluciones empleados.

Disolución	Reactivo	Concentración	Método de preparación
{mi} Medio iónico	NaCl	1.0 M	Se preparó por pesada del producto comercial seco, disolución y aforo en atmósfera de N_2
{OH}	NaOH	100 mM	Se empleó una ampolla de NaOH, previa adición de NaCl seco y aforo con agua hervida en atmósfera de N_2 . Posteriormente, se normalizó frente a ftalato ácido de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) y en atmósfera de N_2
{H}	HCl	100 mM	Se empleó una ampolla de HCl, previa adición de NaCl seco y aforo con agua tridestilada en atmósfera de N_2 . Posteriormente, se normalizó frente a la disolución de base {OH}
{ MoO_4^{2-} }	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		El Mo (VI) se empleó por pesada directa del producto comercial seco.
{C}	Glicina		Se empleó directamente del producto comercial seco

4.2. Instrumentos de medida

- Reactor de vidrio
- Baño - Termostato de agua
- Material volumétrico calibrado
- Electrodo de vidrio con referencia interna
- Potenciómetro

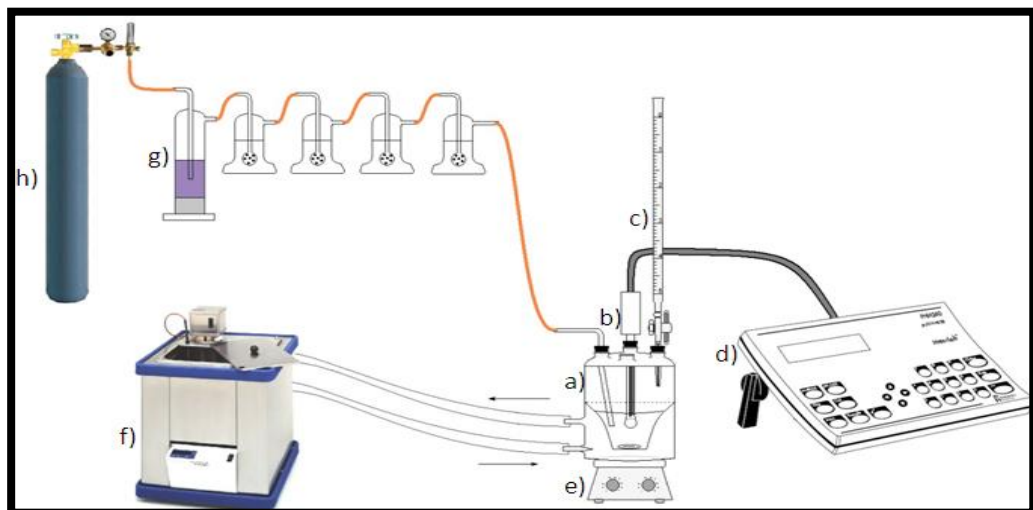


Figura 3. Equipo utilizado Esquema del equipo empleado. a) Reactor, b) Electrodo de vidrio con referencia interna, c) Bureta, d) *pH* metro, e) Sistema de agitación, f) Termostato de agua, g) Vasos lavadores, h) Bombona de N₂.⁴⁰

4.3. Procedimiento de medida

Las medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ se realizaron en un reactor de vidrio pyrex de paredes dobles, termostatizado a 25.0 °C, bombeando agua desde un termostato al reactor. El reactor contiene una tapa con varias bocas disponibles, en las cuáles se colocaron la bureta, el electrodo de vidrio y la entrada y

salida de gases. En el reactor se valoró la disolución problema (**S**), con adiciones sucesivas de una solución **T** añadidas desde una bureta. La disolución se mantuvo constantemente en agitación bajo atmósfera de N_2 , libre de CO_2 y O_2 . El N_2 fue burbujeado a través de un conjunto de vasos lavadores con el objetivo de eliminar las trazas de oxígeno, impurezas ácidas y básicas, y mantener la presión de vapor del medio iónico, respectivamente.⁴⁰

Los experimentos se realizaron en dos etapas:

Etapa 1: se realizó una titulación ácido – base que permitió la determinación de los parámetros de la ecuación [11], es decir, E_0 y J . Para ello, se valoró una alícuota de solución $\{H\}$ por adición sucesiva de la disolución $\{OH\}$ hasta alcanzar el punto de equivalencia.

Etapa 2: para el sistema H^+ -glicina, se añadió al reactor un peso glicina y, una vez disuelta, se valoró la disolución resultante con adiciones sucesivas de las disoluciones de $\{OH\}$ u $\{H\}$, dependiendo del caso y se determinaron las constantes de acidez del sistema bajo estudio.

Para el caso del sistema H^+ - Mo(VI)- glicina, finalizada la **etapa 1**, se añadió al reactor un peso de la glicina, un peso de la disolución de Mo(VI) y seguidamente la mezcla se valoró con la disolución $\{H\}$ o $\{OH\}$ para determinar las constantes de formación de los complejos formados en este sistema, empleando varias relaciones ligando : metal **R**.

5. TRATAMIENTO DE LOS DATOS

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

En la **etapa 1**, los valores de E_o y J de la pila [10] fueron obtenidos por minimización de la siguiente función:

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad [14]$$

En la **etapa 2**, para el sistema H^+ - glicina los datos fueron analizados mediante el programa LETAGROP, minimizando la función [15], y para el sistema H^+ - Mo(VI) - glicina se minimizaron las funciones [15] y [16], donde θ_B será el número medio de protones disociados por mol de metal y se calcula $\theta_B = ((h - H) / B)$, θ_C será el número medio de protones disociados por mol de ligando y se calcula $\theta_C = ((h - H) / C)$.

$$U_2 = \sum (\theta_C - \theta_C^*)^2 \quad [15]$$

$$U_3 = \sum (\theta_B - \theta_B^*)^2 \quad [16]$$

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

Puesto que la suma de mínimos cuadrados [15] y [16] se puede considerar como una función de las constantes de estabilidad β_{pqr} y de los posibles errores sistemáticos que se han podido cometer en la determinación de los parámetros de E_o y J , o bien en las concentraciones totales \mathbf{H} , \mathbf{B} y \mathbf{C} de cada uno de los reactivos involucrados, variando sistemáticamente la combinación de nk especies y nks errores, se pudo encontrar el modelo $(p, q, r, \beta_{pqr})_{nk}$ que en el último término incluya

todas las especies posibles, hasta alcanzar un mínimo para [17] o bien, para la desviación típica o estándar [18], siendo n el número de puntos experimentales.

$$U = U [(\beta_{pqr})_{nk}, (ks)_{nks}] \quad [17]$$

$$\sigma(Z) = \sqrt{\frac{U}{n - nk}} \quad [18]$$

6. RESULTADOS Y DISCUSION

6.1. Sistema H⁺ - glicina

Para el sistema H⁺ - glicina, los datos fueron analizados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP,⁴⁷ minimizando la función $\theta_c(pH)$, de acuerdo con el nivel de las reacciones [19] y [20].



La **tabla 6**, reúne los resultados obtenidos de las constantes de acidez de la glicina en términos de $\log \beta_{p0r}$, en NaCl 1.0 M, 25°C, a partir de estos valores fueron calculados los correspondientes valores de pK_{a1} y pK_{a2} .

Tabla 6. Valores de los $\log \beta_{p0r}$ de las reacciones de protonación del ligando glicina y sus respectivos pK_a .

Reacción.	$\log \beta_{p0r} (3\sigma)$
$\text{HC} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}^+$	2.46(3)
$\text{HC} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{C}^-$	-9.52(3)
$\sigma(\theta_c)$	0.030
pK_{a1}	2.46(3)
pK_{a2}	9.52(6)

La **figura 4**, muestra la función $\theta_c(pH)$, donde los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida con el modelo dado en la **tabla 6**; se puede observar un buen ajuste entre los datos experimentales y el modelo de especies propuesto.

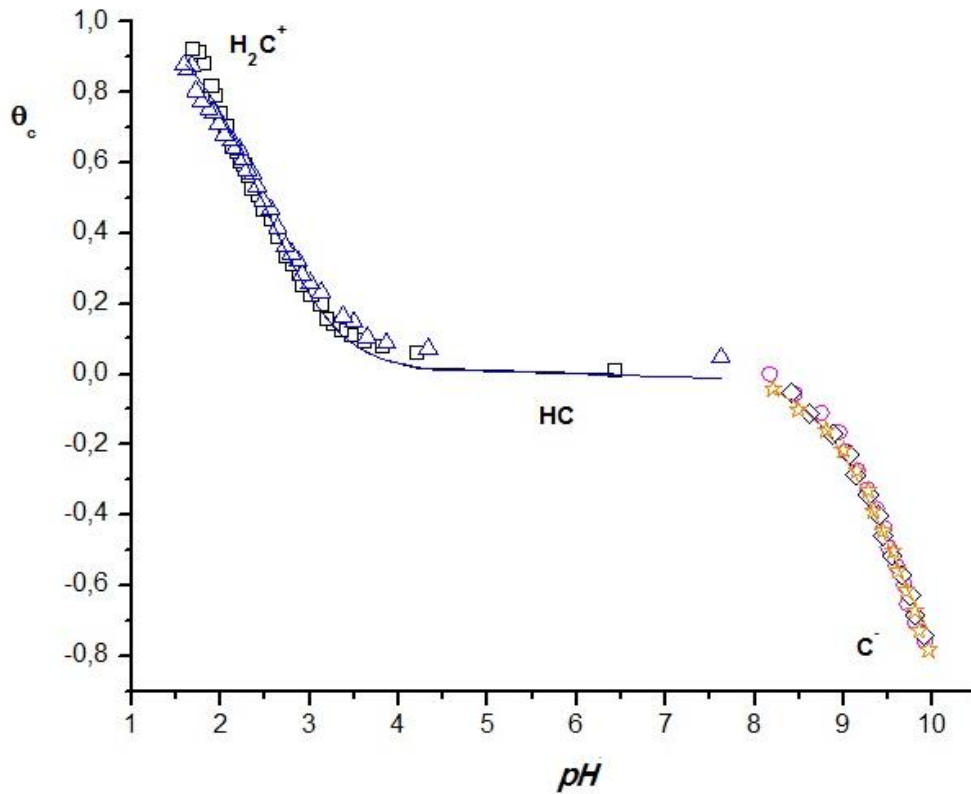


Figura 4. Datos θ_c en función del pH del sistema H^+ - glicina (NaCl 1.0 M, 25°C).

En la **figura 4**, se puede observar que en el intervalo $1 \leq pH \leq 3$ y $\theta_c \sim 1$, se encuentra presente la especie protonada H_2C^+ . Para valores de $\theta_c = 0$ la especie presente es HC , la cual puede perder un protón, para formar el ion C^- .

A partir de los datos de la **tabla 6** fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - glicina (NaCl 1.0 M, 25°C), **figura 5**, donde, las intersecciones de las curvas representan los valores de pK_a calculados.

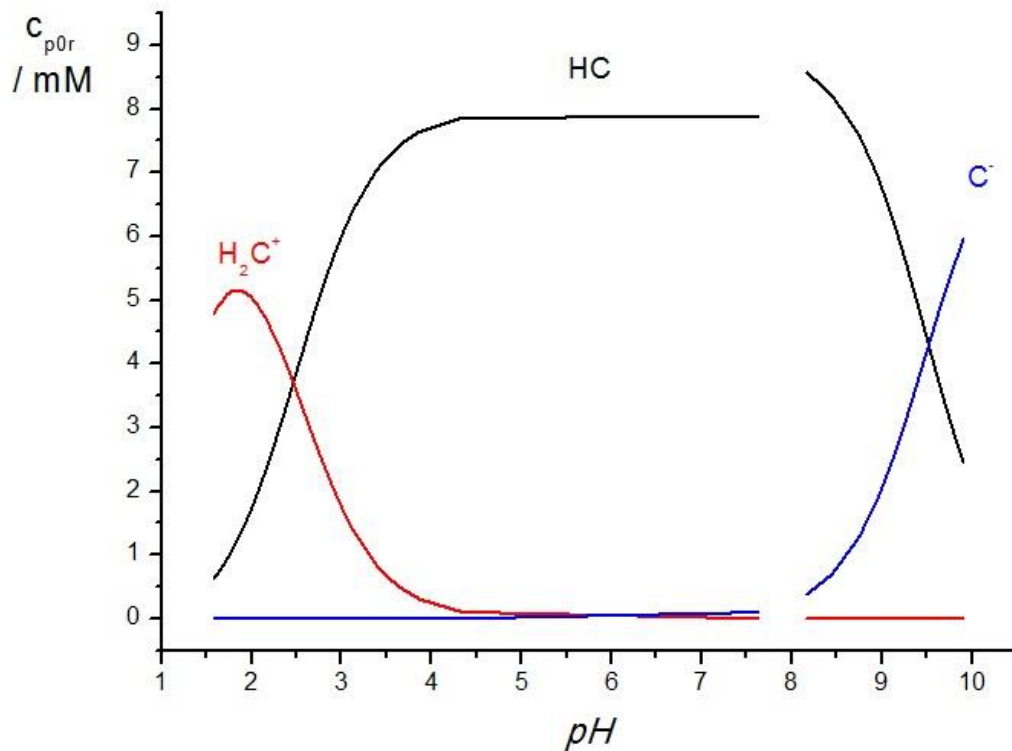


Figura 5. Diagrama de distribución de especies del sistema H⁺- glicina (NaCl 1.0 M, 25°C)

En la **figura 5**, se puede observar, que para el intervalo de pH entre 1 y 3 la especie predominante es H_2C^+ . La especie mayoritaria es el zwitterion HC que predomina entre pH 3 hasta $pH = 8$. A partir de $pH \geq 8$ abunda la especie cargada C^- . La intersección entre las curvas representan los valores de pK_a dados en la tabla 6,

La **tabla 7**, reúne a modo comparativo los valores de pK_a obtenidos en este trabajo con los reportados en la bibliografía, observándose una gran similitud entre ellos y pequeñas diferencias las cuales pueden atribuirse a diferentes metodologías empleadas en cada caso y errores indeterminados, además se reporta por primera vez el pK_{a1} para este sistema en NaCl 1.0 M a 25 °C.

Tabla 7. Valores de pK_a de la glicina reportados en la bibliografía en NaCl 1.0 M a 25 °C, empleando medidas de $emf(H)$ y los obtenidos en este trabajo.

pK_{a1}	pK_{a2}	Referencia
-	9.65	32
-	9.65	32
-	9.63	32
-	9.65	36
2.46(3)	9.52(3)	este trabajo

6.2. Sistema H^+ -Mo(VI)- glicina

Para el sistema H^+ -Mo(VI)-glicina se emplearon las relaciones ligando:metal, $R = 2, 4, \text{ y } 8$, donde los datos fueron analizados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP,⁴⁷ minimizando las funciones θ_C y θ_B , según el esquema de reacción general [23].



En la **tabla 8** se reúnen los valores de las constantes de formación obtenidas en términos de $\log \beta_{pqr}$ del sistema H^+ -Mo(VI)-glicina, empleando medidas $emf(H)$ en NaCl 1.0 M, 25°C. Se observa que la mejor dispersión se obtuvo para el caso de la función $\theta_C(pH)$. El mejor modelo que ajusto a los datos experimentales fue el suponer las especies: $[MoO_3C]^-$, $[(OH)MoO_3C]^{2-}$ y $[(OH)_2MoO_3C]^{3-}$.

Tabla 8. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ para el sistema H^+ -Mo(VI)-glicina en NaCl 1.0 M, 25°C.

Especie	pqr	$\log \beta_{pqr} (3\sigma)$	
$[MoO_3C]^-$	0 1 1	9.0(1)	8.97(9)
$[(OH)MoO_3C]^{2-}$	-1 1 1	4.23(4)	4.10(5)
$[(OH)_2MoO_3C]^{3-}$	-2 1 1	-5.41(7)	-5.51(9)
$\sigma (\theta_C)$		0.028	
$\sigma (\theta_B)$			0.12

La **figura 6**, muestra los datos de la función $\theta_C(pH)$ para las diferentes relaciones R empleadas en NaCl 1.0 M a 25 °C, donde θ_C = número medio de moles de H^+ asociados por mol de ligando.

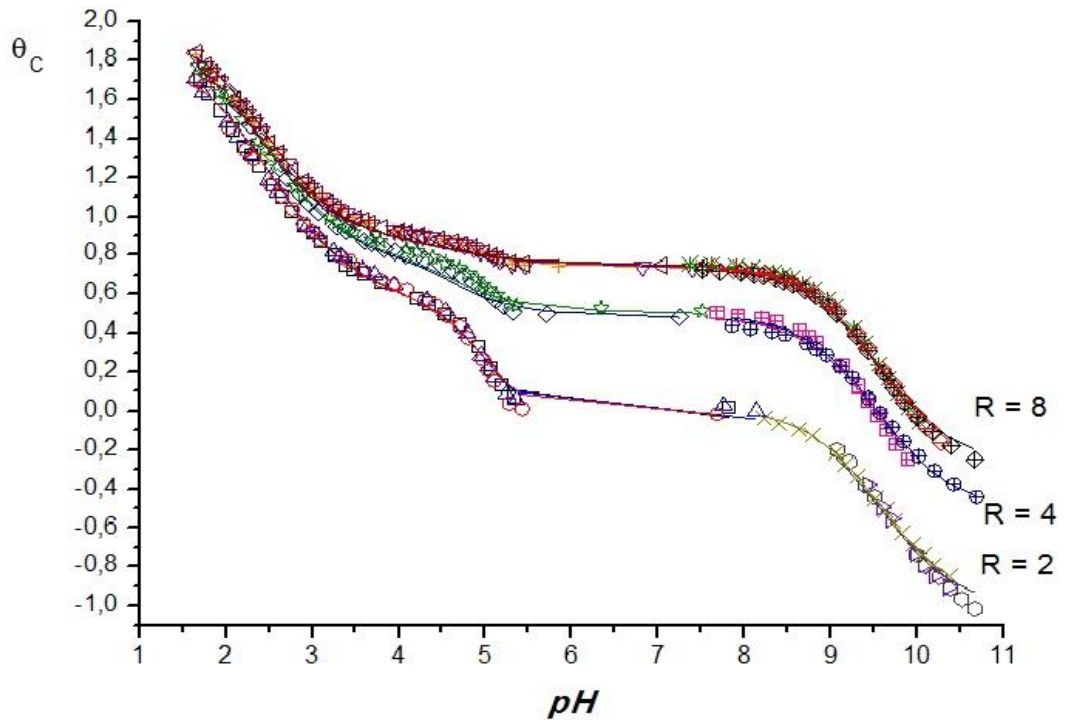


Figura 6. Datos de la función $\theta_C(pH)$ para el sistema H^+ -Mo(VI)-glicina; $R = 2, 4$ y 8 (NaCl 1.0 M, 25 °C).

En la **figura 6** los puntos representan los valores experimentales y la curva de trazo continuo, fueron construidas empleando el modelo de especies y las constantes dadas en la **tabla 8**, y se puede apreciar un buen ajuste de los datos con el modelo propuesto. También se puede observar que las curvas se separan a $pH \geq 4$ y tienden a superponerse a $pH < 4$, lo que indica que la formación de los complejos en esta región de pH se hace independiente de la concentración de ligando presente.

La **figura 7**, muestra los datos de la función $\theta_B(pH)$ para las diferentes relaciones R empleadas en NaCl 1.0 M a 25 °C, donde θ_B = número medio de H+ asociados por mol de metal.

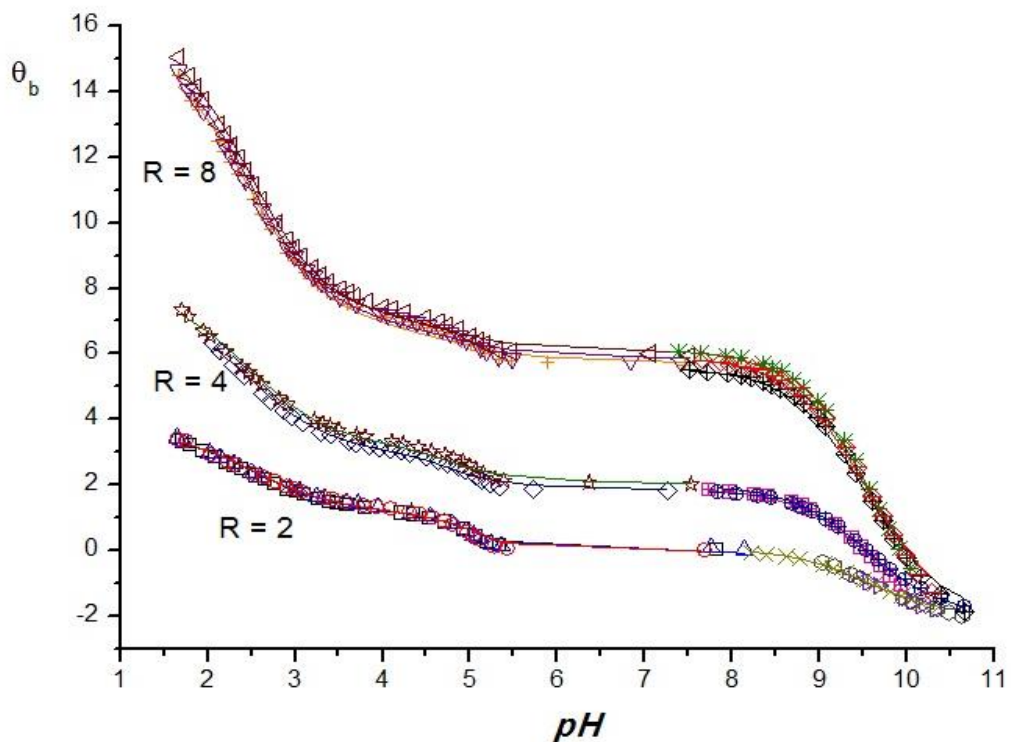


Figura 7. Datos de la función $\theta_B(pH)$ para el sistema H⁺-Mo(VI)-glicina; $R= 2, 4$ y 8 (NaCl 1.0 M, 25 °C).

En la **figura 7** se observa un buen ajuste de los datos obtenidos experimentalmente con el modelo propuesto. Se observa además que en la zona ácida las curvas presentan mayor separación a medida que aumenta el valor de **R**, y tienden a superponerse a $pH \geq 10$.

A partir de los valores de las constantes dados en la **tabla 8**, fueron contruidos los diagramas de distribución de las especies para cada una de las relaciones **R** empleadas, **figuras 8, 9 y 10** y una concentración de ligando **B = 8 mM**.

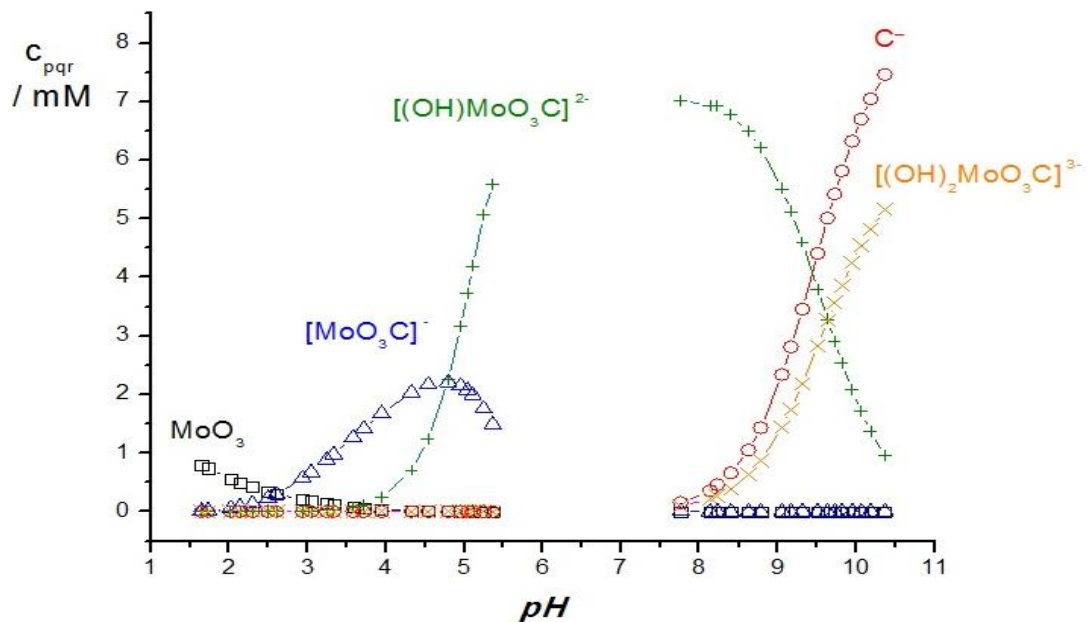


Figura 8. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Mo(VI)-glicina, en NaCl 1.0 M, 25°C para **R = 2**, **B = 8 mM**.

En el anterior diagrama de distribución se puede observar baja concentración de Mo(VI) libre a $pH < 2$, mientras que el complejo $[(MoO_3)C]^-$ es la especie que predomina la región $3 \leq pH \leq 5.5$. En un amplio intervalo de $4.5 \leq pH \leq 10$ el complejo mayoritario es $[(OH)MoO_3C]^{2-}$. En la región de pH más básica, el complejo con mayor concentración es la hidroxoespecie $[(OH)_2MoO_3C]^{3-}$. En el diagrama se observa además la presencia en alta concentración de ligando libre C^- .

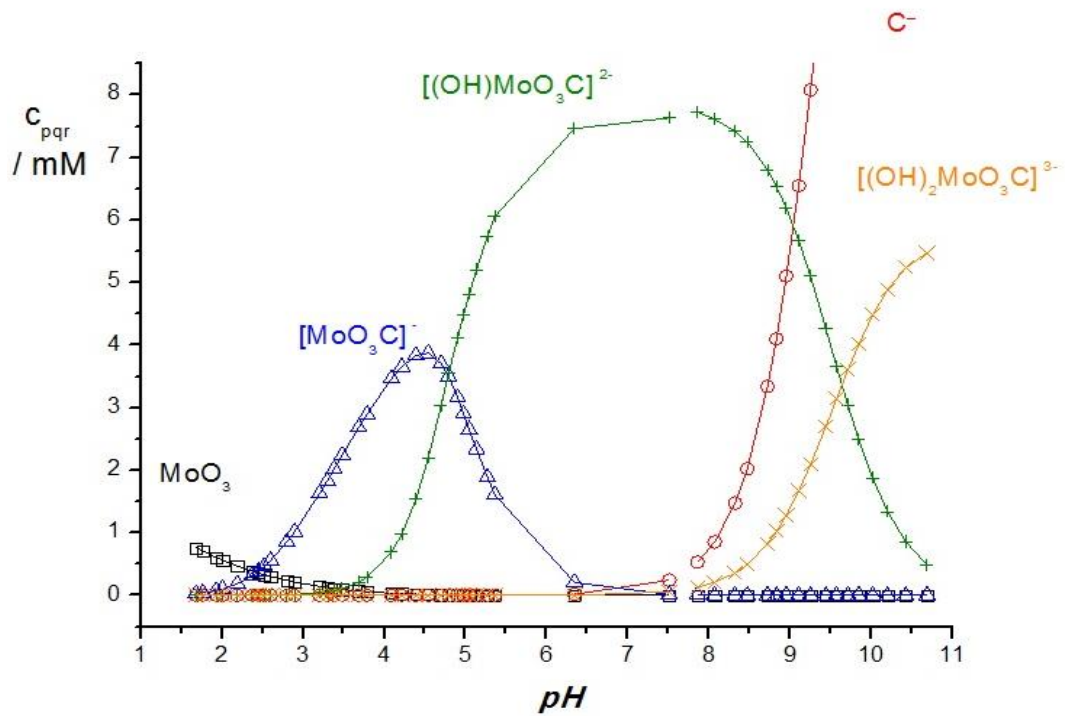


Figura 9. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Mo(VI)-glicina, en NaCl 1.0 M, 25°C para $R = 4$, $B = 8$ mM.

En el diagrama de distribución mostrado en la figura anterior, se puede observar un aumento en la concentración de los complejos $[(\text{MoO}_3)\text{C}]^-$ y $[(\text{OH})\text{MoO}_3\text{C}]^{2-}$, al aumentar la proporción de ligando. Para el caso de la hidroxoespecie $[(\text{OH})_2\text{MoO}_3\text{C}]^{3-}$ no varía su concentración en esta relación empleada. Se observa un aumento en la concentración del ligando libre C^- , para esta relación empleada.

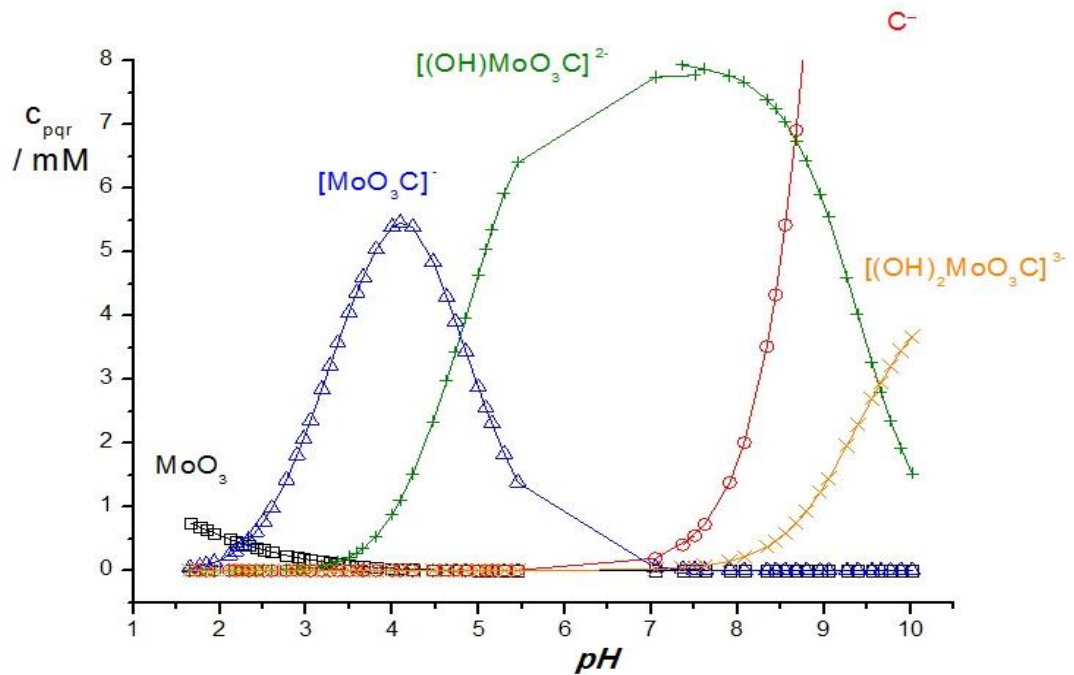


Figura 10. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Mo(VI)-glicina, en NaCl 1.0 M, 25°C para $R = 8$, $B = 8$ mM.

Finalmente la **figura 10**, al igual que en la **figura 9**, se observa que el comportamiento de la formación de todas las especies es similar. Para esta relación la concentración de los complejos no varía, solo para el complejo $[(\text{MoO}_3)\text{C}]^-$ el cual aumentó en la concentración a pH ácido, así como también se observa una disminución en la concentración de la hidroxoespecie $[(\text{OH})_2\text{MoO}_3\text{C}]^{3-}$ a pH básico.

A continuación se presenta a modo comparativo la **tabla 9**, la cual reúne los complejos formados H^+ -Mo(VI)-glicina obtenidos en este trabajo, con otros sistemas reportados en la bibliografía.

Tabla 9. Tabla comparativa de las constantes de equilibrio en términos de $\log \beta_{pqr}$ de los sistemas H^+ -Mo(VI)-ligandos (C^{2-}) (NaCl 1.0 M, 25°C) y este trabajo.

Complejos (p,q,r)	H ⁺ -Mo(VI)- α -alanina (p,q,r)	H ⁺ -Mo(VI)- aspártico (p,q,r)	H ⁺ -Mo(VI)- glutámico (p,q,r)	H ⁺ -Mo(VI)- prolina (p,q,r)	Este trabajo
	log β_{pqr} (3σ)				
0,1,1	2.81(6)	3.38(7)	3.17(5)	9.3	9.0(1)
1,1,1	11.5(2)	12.12(5)	11.37(9)	13.1(2)	-
2,1,1	16.6(1)	16.5(2)	-	-	-
1,1,2	-	-	14.7(2)	22.1(1)	-
2,1,2	23.79(8)	23.8(1)	23.14(8)	25.8(2)	-
-1,1,1	-7.96(8)	-7.33(9)	-6.90(4)	5.27(4)	4.23(4)
-2,1,1	-	-	-	-	-5.41(7)
4,1,2	32.0(1)	33.07(7)	32.28(9)	-	-
3,1,2	28.5(1)	-	-	-	-
$\sigma(\theta_C)$	0.033	0.049	0.046	0.020	0.028
Referencia	Da Silva	Caballero	Meza	Montilla	

Se puede observar que para el sistema estudiado en este trabajo se favorece la formación de hidroxoespecies con un solo ligando en su estructura. Las constantes de formación de las especies obtenidas en este trabajo se asemejan a los del el sistema H^+ -Mo(VI)- prolina. También se puede apreciar que la capacidad coordinante del ligando utilizado en este trabajo, de acuerdo a la especiación reflejada en la tabla anterior, es baja en comparación al resto de los ligandos de los sistemas reportados.

A continuación se presentan las estructuras propuestas de los complejos obtenidos. En la **figura 11** se observa la estructura propuesta para el complejo $[\text{MoO}_3\text{C}]^-$ (0,1,1), en la cual se aprecia que la glicina se coordina al centro metálico de manera bidentada, formando un anillo quelato de 5 miembros a través del grupo carboxílico y el grupo amino.

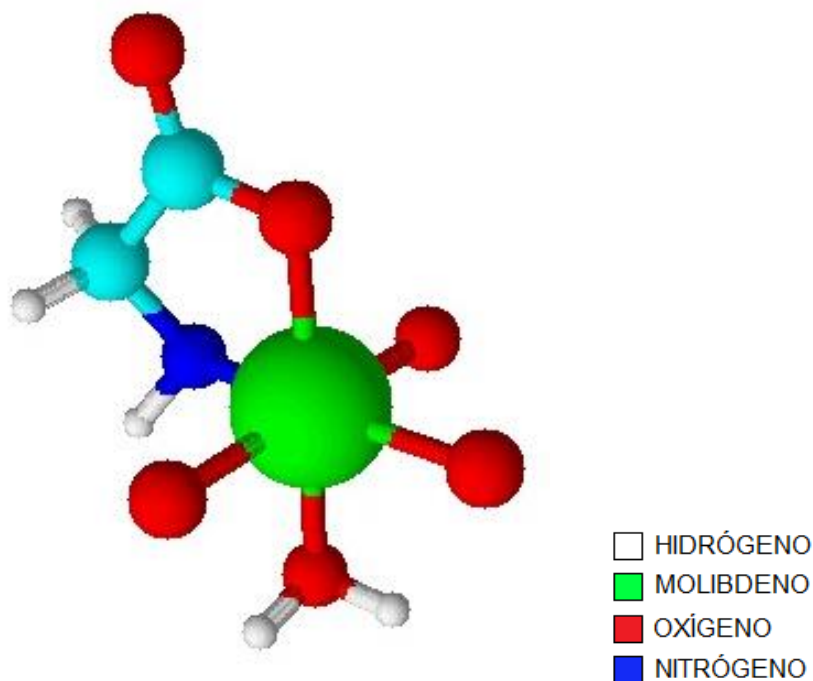


Figura 11. Estructura propuesta para el complejo $[\text{MoO}_3\text{C}]^-$

En la **figura 12**, se observa la estructura propuesta para el complejo $[(\text{OH})\text{MoO}_3\text{C}]^{2-}$ (-1 1 1), en el cual la glicina actúa como ligando bidentado, coordinándose tanto por el oxígeno carboxílico como por el átomo de nitrógeno del grupo amino, formando un anillo quelato de 5 miembros. Se puede apreciar la pérdida de un protón en la molécula de agua unida al metal, quedando un grupo hidroxilo unido a la esfera de coordinación del molibdeno.

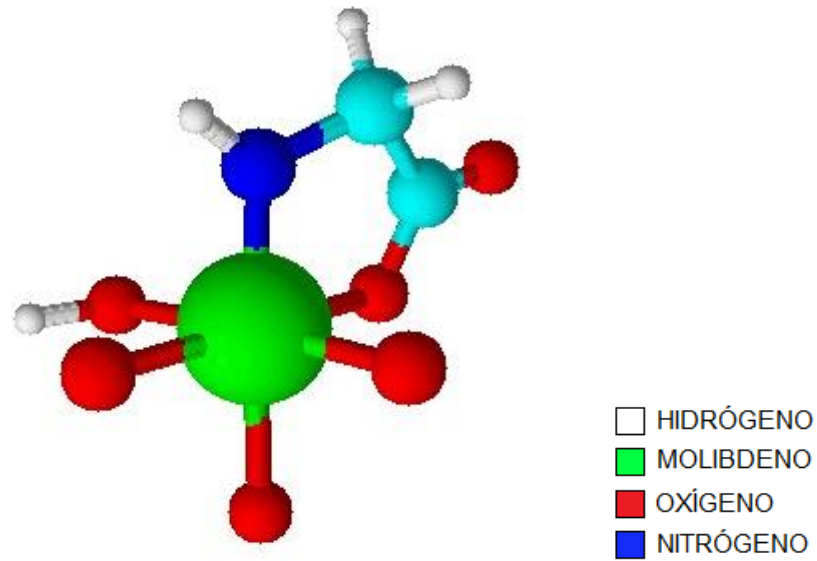


Figura 12. Estructura propuesta para el complejo $[(\text{OH})\text{MoO}_3\text{C}]^{2-}$

En la **figura 13**, se observa la estructura propuesta para el complejo $[(\text{OH})_2\text{MoO}_3\text{C}]^{3-}$ (-2,1,1), en la cual se puede observar que la glicina se coordina al centro metálico de manera monodentada a través del oxígeno carboxílico, dejando el nitrógeno del grupo amino protonado.

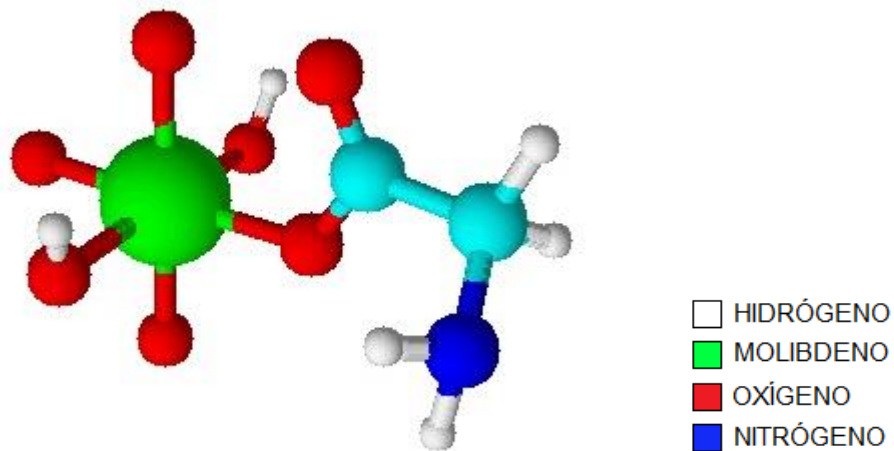


Figura 13. Estructura propuesta para el complejo $[(\text{OH})_2\text{MoO}_3\text{C}]^{3-}$

7. CONCLUSIONES

- Fueron obtenidas las constantes de acidez del sistema H^+ -glicina, en NaCl 1.0 M a 25 °C y por medio de medidas de fuerzas electromotrices $emf(\text{H})$, se obtuvieron los siguientes valores de $\log \beta_{\text{pq0}} = 2.46(3)$ y $-9.52(3)$.
- A partir de las constantes de acidez obtenidas para el sistema H^+ -glicina, en NaCl 1.0 M a 25 °C, fueron calculados los valores de pK_a de este sistema, obteniéndose: $pK_{a1} = 2.46(3)$ y $pK_{a2} = 9.52(3)$, valores muy parecidos a los reportados en la bibliografía en similares condiciones.
- Fue obtenido por primera vez el valor de $pK_{a1} = 2.46(3)$ del sistema H^+ -glicina en NaCl 1.0 M a 25 °C.
- El análisis de los datos del sistema H^+ -Mo(VI)-glicina en NaCl 1.0 M a 25 °C, sugiere la formación de solo tres especies: $[(\text{MoO}_3)\text{C}]^-$, $[(\text{OH})\text{MoO}_3\text{C}]^{2-}$ y $[(\text{OH})_2\text{MoO}_3\text{C}]^{3-}$.
- Fueron obtenidas las constantes de formación de los complejos formados en el sistema H^+ -Mo(VI)-glicina en NaCl 1.0 M a 25 °C, $[(\text{MoO}_3)\text{C}]^- \log \beta_{0,1,1} = 9.0(1)$, $[(\text{OH})\text{MoO}_3\text{C}]^{2-} \log \beta_{-1,1,1} = 4.23(4)$ y $[(\text{OH})_2\text{MoO}_3\text{C}]^{3-} \log \beta_{-2,1,1} = -5.41(7)$.
- Se observó que al aumentar la relación ligando:metal **R**, 2, 4 y 8 aumenta ligeramente las proporciones de los complejos y la presencia de ligando libre en la forma C^- .

8. BIBLIOGRAFIA

1. Página web: <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/mo.htm>, consultada 31/01/2015.
2. J. Emsley, *Nature's Building Blocks*. Oxford: Oxford University Press. pp. 262–266 (2003).
3. Van der Krogt, Peter, «Molybdenum». *Elementymology & Elements Multidict.*, Página web: <http://elements.vanderkrogt.net/element.php?sym=Mo>, consultada el 31/01/2015.
4. Página web: http://mazinger.sisib.uchile.cl/repositorio/lb/ciencias_quimicas_y_farmaceuticfa/gonzaleza01/capitulo2/06a.html consultada 31/01/2015.
5. F. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*. 5^o ed., Ed. John Wiley & Sons, New York, 804 (1988).
6. M. Ardon, A. Pernick, *Inorg. Chem.* 12, 2484 (1973).
7. D. Richens, A. G. Sykes, *Comments Inorg. Chem.*, 1, 141 (1981).
8. F. Brito, J. Ascanio, S. Mateo, C. Hernández, M.L. Araujo, P. Gil, P. Martin, S. Domínguez, A. Mederos, *Polyhedron* 16, 3835 (1997).
9. A. D'Ascoli, *Aportación al Estudio de los complejos de Molibdeno VI y algunos Ácidos Aminopolicarboxílicos*, Tesis Doctoral, CES, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, UCV (2002).
10. R. Bruce, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry.*, Ed John Wiley & Sons (1994).
11. H Von Felton, B. Wernli, H. Gamsjäger, *J. Am. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 496 (1978).
12. R. Taylor, *Inorg. Chem.* 16, 116 (1977).
13. J. Cruywagen, E. Rohwer, *Inorg. Chem.* 14, 3137 (1975).
14. J. Cruywagen, J. Hens, E. Rohwer, *Inorg. Nucl. Chem.* 40, 53 (1978).
15. J. Burclova, J. Prásilova, P. Bines, *Inorg. Nucl. Chem.* 35, 909 (1973).
16. B. Krebs, I. Paulat-Böschen, *Acta Cryst. B* 38, 1710 (1982).
17. J. Cruywagen, J. Heyns, *Polyhedron*, 19, 907 (2000).
18. Y. Sasaki, L. Sillén, *Acta. Chem. Scand.* 18, 1014 (1964).
19. Y. Sasaki, L. G. Sillén, *Ark. Kemi*, 29, 253 (1968).
20. K. Tytko, B. Schönfeld, B. Buss, O. Glemser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12, 330 (1973).
21. L. G. Wade, *Química Orgánica*, Ed. Pearson Educación, S.A., Madrid, 1115 (2004).
22. L. Lehninger, *Bioquímica*, Ediciones Omega S.A, 7^o ed., Barcelona, España (1983).
23. S. Pine, *Química Orgánica*, 4^a ed., McGraw-Hill, México (1988).
24. T.W.G. Solomons, *Química Orgánica*, Limusa, México (1987).
25. Ege Seyhan, *Química Orgánica: Estructura y Reactividad*, volumen 2, Ed. Reverté, Pág. 1199 (2000).
26. M. Araujo, *Contribución al estudio de complejos de vanadio y aminoácidos en solución acuosa*, Trabajo de ascenso a la categoría Prof. Titular, UCV (2007).
27. E. Nabirkina, V. Solovev, *Izv. Akad. Nauk. USSR*, 3, 570 (1991).

28. M. G. Iturrioz, *Guía Completa de aminoácidos y proteínas*, Solgar, Madrid, (2004).
29. N. Zambrano, *Complejos de V(III) con los aminoácidos α -alanina, β -alanina y ácido aspártico mediante medidas de fuerzas electromotrices (KCl 3.0 M, 25°C)*, TEG, Escuela de Química, Fac. Ciencias, UCV (2004).
30. U. Heresco-Levy, D.C. Javitt, M. Ermilov, *Arch Gen Psychiatry*, 56, 29-36 (1999).
31. I. Ahmed, A. Boraie, O. El-Roudi, *J. Chem. Eng. Data*, 43, 459 (1998).
32. J. Ambrose, A. Covington, H. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.*, 65, 1897 (1969).
33. P. Amico, R. Bonomo, R. Cali et al, *Inorg. Chem.*, 28, 3555 (1989).
34. M. Maeda, M. Tsunoda, Y. Kinjo, *J. Inorg. Biochem.*, 48, 227 (1992).
35. S. Khorrami, H. Bayat, S. Sharifi, *J. Chem. Eng. Data*, 41, 1322 (1996).
36. S. Ahrland, E. Avsar, *Acta Chem. Scand.*, A30, 15 (1976).
37. Da Silva Alberto J., *Estudio de la formación de complejos para el sistema H+ Mo(VI)- α -alanina por medio de medidas de fuerzas electromotrices, emf(H) (NaCl 1.0 M, 25 °C)*. TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2012).
38. Caballero David .J., *Estudio de la formación de complejos de molibdeno (VI) con ácido aspártico*. TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2012).
39. N. Meza, *Estudio de la formación de complejos de molibdeno (VI) con ácido glutámico*. TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2012).
40. C.J. Montilla, *Estudio de la formación de complejos de molibdeno (VI) y prolina por medio de medidas de fuerzas electromotrices*. TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2012).
41. K. Delgado, *Estudio de la formación de complejos de molibdeno (VI) con aminoácidos, mediante medidas de fuerzas electromotrices. Sistema H+ Mo(VI)-valina (NaCl 1,0 M/25°C)* TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2014).
42. L. Brian, *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, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV Octubre (2012).
43. Rossotti and Rossotti, *The Determination of Stability Constant*. Ed. Mcgraw-Hill. 1st edition. pág.1, 5,17 (1962).
44. José 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 Julio (2010).
45. Página web: http://campodocs.com/articulos-noticias-consejos/article_135114.html, consultada 15/02/2015.
46. L.G. Sillén. *Master Variables and Activity Scales*, en *Advances in Inorganic Chemistry Series*, 65 (3), 45 (1967).
47. L.G. Sillén, O. Warquist, *Arkiv. Kemi*, 31, 315 (1962).