

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



**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE MOLIBDENO (VI) CON
AMINOÁCIDOS**

SISTEMA H^+ -Mo(VI)-ARGININA (NaCl 1.0M / 25 °C)

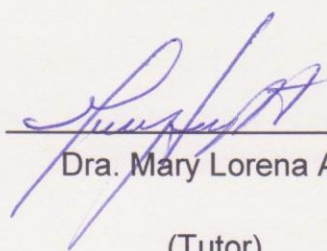
Trabajo Especial de Grado presentado
ante la Ilustre Universidad Central de
Venezuela, por el Br. Anghely María
Contreras Guerrero para optar al título
de Licenciado en Química.

Caracas, Octubre 2015

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

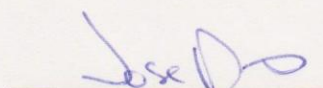
ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DE MOLIBDENO (VI) CON AMINOACIDOS. SISTEMA H^+ -Mo(VI)-ARGININA (NaCl 1.0M / 25 °C)

Presentado por el Br. Anghely María Contreras Guerrero certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química



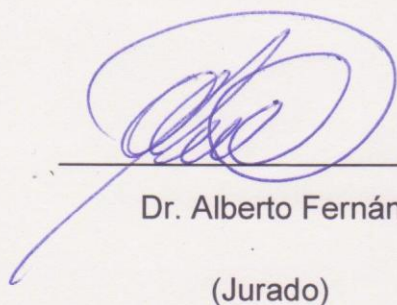
Dra. Mary Lorena Araujo

(Tutor)



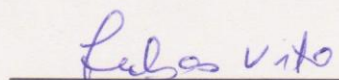
Dr. José Daniel Martínez

(Tutor)



Dr. Alberto Fernández

(Jurado)



Dr. Vito Lubes

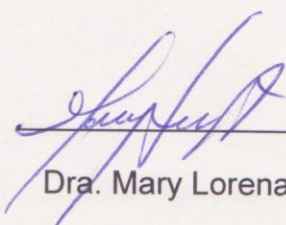
(Jurado)

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

Certificamos que, el presente seminario de Investigación, titulado:

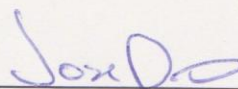
ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DE MOLIBDENO (VI) CON AMINOACIDOS. SISTEMA H^+ -Mo(VI)-ARGININA (NaCl 1.0M / 25 °C)

Que presenta el Br. Anghely M. Contreras G., C.I. 19.046.849, ha sido revisado por nosotros y el mismo cumple con los requisitos establecidos en las normativas internas de la CTEG de la Escuela de Química y por ello autorizamos su presentación.



Dra. Mary Lorena Araujo

(Tutor)



Dr. José Daniel Martínez

(Tutor)

RESUMEN

En este trabajo, se estudiaron los sistemas: H^+ - arginina y H^+ - Mo (VI) – arginina, mediante medidas de fuerza electromotrices $emf(H)$ a $25^\circ C$ y utilizando NaCl 1.0 M como medio iónico inerte. El análisis de los datos experimentales de $emf(H)$ fue realizado empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP y la versión LETAGROP/FONDO, obteniéndose los siguientes valores de las constantes de protonación para la arginina: $pK_{a1} = 2.31(4)$; $pK_{a2} = 9.22(5)$ y $pK_{a3} = 11.12(3)$. Mientras que el análisis del sistema H^+ - Mo(VI)- arginina, indicó la presencia de las especies $[H_2(MoO_3)C]^+$, $H(MoO_3)C$, $[(MoO_3)C]^-$, $[(OH)(MoO_3)_2C]^{2-}$, $[H_3(MoO_3)C_2]^+$ y $[(OH)_2(MoO_3)_2C_2]^{4-}$; con las siguientes constantes de formación expresadas en términos de $\log \beta_{p,q,r}$ respectivamente: $\log \beta_{2,1,1} = 23.6(1)$, $\log \beta_{1,1,1} > 19.6$, $\log \beta_{0,1,1} = 15.45(3)$, $14.0 > \log \beta_{-1,1,1} > 14.7$, $\log \beta_{3,1,2} = 42.7(1)$ y $\log \beta_{-2,2,2} = 14.76(9)$.

"Todo el mundo es un genio. Pero si juzgas a un pez por su habilidad para trepar árboles, vivirá toda su vida pensando que es un inútil"

- Albert Einstein.

AGRADECIMIENTOS

Le dedico esta tesis a mi padre José Raúl Contreras Escalante y mi madre Betty Coromoto Guerrero de Contreras, quienes me brindaron todo su apoyo y su amor incondicional desde muy lejos; creyendo en mí como persona y como su hija. Inculcándome desde muy pequeña aspiraciones, responsabilidad, respeto y muchos otros valores que ayudaron en mi crecimiento personal y hoy en día en mi formación como Licenciada en Química.

Declaro mi gran deuda con el Doctor José Daniel Martínez y la Doctora Mary Lorena Araujo, por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo bajo su tutela; brindándome todas las herramientas necesarias, tanto físicas como intelectuales, para poder cumplir con mi objetivo. Ofreciéndome además su apoyo y amistad, por lo cual estaré siempre agradecida.

Mi más sincero agradecimiento a la casa que vence las sombras, mi Ilustre Universidad Central de Venezuela, por otorgarme mi título de Licenciada en Química.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE TABLAS	ii
ÍNDICE DE FIGURAS	iii
SIMBOLOS Y NOMENCLATURA	iv
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Generalidades del molibdeno	2
1.2 Química del molibdeno (VI) en disolución acuosa	7
1.3 Química del ligando.....	10
1.3.1 Los aminoácidos	10
1.3.2 Arginina	13
1.4 Complejos de Mo(VI) con la arginina	16
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	18
2.1. Constantes de estabilidad y Ley de acción de masas.....	19
2.2 Análisis de datos en el equilibrio.....	22
2.3 Medidas de fuerzas electromotrices $emf(h)$	27
3. OBJETIVOS	31
3.1 Objetivo general	32
3.2 Objetivos específicos.....	32
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	33
4.1 Reactivos y disoluciones.....	34
4.2 Instrumentos de medida	35
4.3 Procedimiento de medida	36
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
5.1 Sistema H^+ - arginina.....	39
5.2 Sistema H^+ -Mo(VI)-arginina.....	43
6. CONCLUSIONES	55
7. REFERENCIAS	58

INDICE DE TABLAS

Tabla N°	Descripción	Pág.	Ref.
1	Propiedades del Molibdeno	4	6
2	Estados de oxidación y estereoquímica del Molibdeno	6	9
3	Iones acuosos del Molibdeno en los diferentes estados de oxidación en disolución acuosa	9	17
4	Valores de pK_a del sistema H^+ -arginina reportados en la bibliografía, en diferentes escalas de actividades y métodos de obtención.	15	22-24
5	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)	17	13, 30-32
6	Reactivos y disoluciones	34	
7	Constantes de protonación, en términos de $\log \beta_{por}$, para el sistema H^+ -Arginina obtenidas en el nivel C^- , según el nivel de reacciones [27] en NaCl 1M, a 25 °C, mediante medidas de $emf(H)$.	40	
8	Valores de pK_a del sistema H^+ -Arginina obtenidos en NaCl 1.0 M, a 25 °C, mediante $emf(H)$.	40	
9	Valores comparativos de los valores de pK_a de la Arginina obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía.	42	
10	Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ para el sistema H^+ -Mo(VI)-Arginina, en NaCl 1.0 M a 25 °C. 46	44	

INDICE DE FIGURAS

Figura N°	Descripción	Pág.	Ref
1	La Molibdenita (MoS_2) principal mineral del Molibdeno	2	6
2	Estructura general de un aminoácido	10	14
3	Especies predominante bajo diferentes medios de reacción	11	19
4	Estructura Zwitteriónica de la Arginina	14	21
5	Esquema del equipo empleado	36	40
6	Curva q_b vs pH , para el sistema H^+ - Arginina en NaCl 1.0 M, a 25°C , obtenida mediante medidas de $emf(\text{H})$.	39	
7	Diagrama de distribución de las especies del sistema H^+ -Arginina, (NaCl 1.0 M, a 25°C , $emf(\text{H})$)	41	
8	Gráfico de la función $q_c(pH)$ para el sistema H^+ -Mo(VI)-Arginina $R = 0.8, 1.6$ y 3.2 (NaCl 1.0 M, 25°C)	45	
9	Gráfico de la función $q_B(pH)$ para el sistema H^+ -Mo(VI)-Arginina $R = 0.8, 1.6$ y 3.2 (NaCl 1.0 M, 25°C)	45	
10	Gráfico de la función $q_{cf}(pH)$ para el sistema H^+ -Mo(VI)-Arginina $R = 0.8, 1.6$ y 3.2 (NaCl 1.0 M, 25°C)	46	
11	Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Mo(VI)-Arginina (NaCl 1.0 M, 25°C) para $R = 0.8$	47	
12	Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Mo(VI)-Arginina (NaCl 1.0 M, 25°C) para $R = 1.6$	48	
13	Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Mo(VI)-Arginina (NaCl 1.0 M, 25°C) para $R = 3.2$	49	
14	Estructura del complejo $[\text{H}_2(\text{MoO}_3)\text{C}]^+$	50	
15	Estructura del complejo $\text{H}(\text{MoO}_3)\text{C}$	51	
16	Estructura del complejo $[(\text{MoO}_3)\text{C}]^-$	51	
17	Estructura del complejo $[\text{H}_3(\text{MoO}_3)_2\text{C}]^+$	52	
18	Estructura del complejo $[(\text{OH})(\text{MoO}_3)_2\text{C}]^{2-}$	53	
19	Estructura del complejo $[(\text{OH})_2(\text{MoO}_3)_2\text{C}_2]^{4-}$	54	

SÍMBOLOS Y NOMENCLATURA

$emf(H)$	Medida de fuerza electromotriz (EV)
E	Potencial (mV), pila REF // S /EV
E_0	Potencial estándar de la pila (mV) REF // S /EV
J	Constante relacionada con el potencial de difusión en la unión líquida
REF	Semipila de referencia
EV	Electrodo de vidrio
{H}	Disolución de ácido fuerte
{OH}	Disolución de base fuerte
{mi}	Medio iónico inerte, NaCl 1.0 M
C_{pqr}	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r)
h, b, c	Concentración en equilibrio de H^+ , MoO_4^{2-} , Arginina
H, B, C	Concentraciones totales (analíticas) de H^+ , MoO_4^{2-} , Arginina
β_{pqr}	Constante de estabilidad para un complejo (p, q, r)
M	moles/L
mM	milimoles/L
T	Disolución titulante
U	Suma de mínimos cuadrados
pH	$-\log h$
pK_a	$-\log([H_{p-1}C] * h/[H_p C])$
$\sigma (\theta)$	Desviación estándar $\sigma = \sqrt{U/Ns * Np - Nk}$
Ns	n° de experimentos
Np	n° de puntos en un experimento
Nk	n° de complejos
θ_B, θ_C	n° medio de H^+ asociados por mol de metal o del ligando

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades del molibdeno

El mineral principal del molibdeno es la *molibdenita*, MoS_2 , aunque también se le encuentra formando molibdatos, como la *wolfenita*, PbMoO_4 y MgMoO_4 . Este como otros minerales de molibdeno contienen generalmente cantidades relativamente pequeñas de MoS_2 .¹

El disulfuro de molibdeno o *molibdenita* es un sólido negro y blando, muy parecido al grafito; es por esto, que hasta el siglo 18 antes de ser reconocido por Sheele como un elemento nuevo, ambos eran vendidos bajo el mismo nombre: "Molibdän".²

La molibdenita posee una composición esencialmente constante de 59,9% de molibdeno y 40,1% de azufre, en la estructura de la molibdenita una lámina de átomos de Mo está intercalada entre dos láminas de átomos de S, formando las tres una estructura en capas. A pesar de su parecido con el grafito se puede distinguir de este por su peso específico más elevado, por el tono azul de su color frente al tinte castaño del grafito y por su huella verdosa en la porcelana, la del grafito es negra.³



Figura 1. La molibdenita (MoS_2) principal mineral del molibdeno.⁴

Carl Scheele, químico farmacéutico sueco, realiza en 1778 una serie de experimentos, intrigado por las diferencias observadas entre muestras de *molibdenita* y grafito común u otros minerales de plomo. Scheele no encuentra ningún material metálico en la *molibdenita*, pero observa una diferencia importante entre esta y el grafito al ser sometidas bajo tratamiento con ácido nítrico. Aunque el ácido nítrico no tiene ningún efecto en el grafito, este reacciona con el mineral de molibdeno, produciendo ácido sulfúrico y un sólido blanco característico, el cual llamó ácido molíbdico. Este sólido en realidad era el óxido ácido de un metal nuevo.²

En 1782, P. J. Hjelm obtuvo mediante una reducción con carbón el metal en su estado puro, el cual se conoce hoy en día como Molibdeno. Más tarde, en 1785 B. Pelletier demostró que el mineral *Molibdenita* es en realidad disulfuro de molibdeno.²

Ni el ácido molíbdico obtenido por Scheele, ni el Molibdeno en su forma metálica, se encuentran en el mineral *molibdenita* o en otra fuente natural. Se puede obtener el ácido luego de la oxidación del disulfuro de Molibdeno con ácido nítrico. El metal por su parte es preparado a partir la reducción con hidrogeno del trióxido molíbdico (MoO_3) o molibdato de amonio.⁵

El molibdeno, de símbolo Mo, es considerado como uno de los metales de transición con la temperatura de fusión más alta. De número atómico 42, posee una configuración electrónica de $[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$, se ubica en el grupo 6 y periodo 5 de la tabla periódica. Algunas de las propiedades más importantes del molibdeno⁶ se muestran a continuación (**tabla 1**).

Tabla 1. Propiedades características del molibdeno.

INFORMACIÓN GENERAL	
Símbolo	Mo
Número atómico	42
Grupo, periodo, bloque	6 ,5, d
Configuración electrónica	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹
Masa atómica	95,94(2) g/mol
PROPIEDADES FÍSICAS	
Densidad	10,28 g/cm ³ (20°C)
Punto de fusión	(2620 ± 10) °C
Punto de ebullición	4825 °C
Entalpia de vaporización	128,42 Kcal/mol
Entalpia de sublimación	158,7 Kcal/mol (25°C)
Estado físico, color	Solido, plata metálico
Presión de vapor	3,36x10 ⁻⁶ mmHg (1378°C)
PROPIEDADES ATÓMICAS	
Radio atómico	1,40 Å
Energía de ionización	1 ^{ra} : 7,131 eV 4 ^{ta} : 46,4 eV 2 ^{da} : 15,75 eV 5 ^{ta} : 61,2 eV 3 ^{ra} : 29,6 eV 6 ^{ta} : 67 eV
Estados de oxidación	-2, 0, 2, 3,4 ,5 ,6
PROPIEDADES VARIAS	
Estructura cristalina	Cubica centrada en el cuerpo
Afinidad electrónica	1,8 eV
Capacidad calorífica	Mo _(s) : 5,61 cal/mol °C (25°C) Mo _(g) : 4,968 cal/mol °C (25°C)

El molibdeno ha llamado la atención de los investigadores, desde que en 1930 Bortels demostró la importancia biológica de este en experimentos con la bacteria de vida libre *Azotobacter chroococcum* fijadora de nitrógeno. Aparentemente el molibdeno es indispensable para la asimilación del nitrógeno gaseoso. Esto se demostró al observar diversos organismos en un medio sintético sin nitrógeno donde crecieron pobremente hasta que pequeñas cantidades de molibdeno fueran añadidas al medio.⁷

Con el tiempo diversos estudios se han realizado en los cuales se observa el efecto del molibdeno en el crecimiento de las plantas. En varias zonas al sur de Australia y Nueva Zelanda, el molibdeno es esencial para el crecimiento de las legumbres en los pastos; estimulando la fijación biológica del nitrógeno en estas plantas.⁷

Hoy en día el molibdeno se considera como un oligoelemento esencial en el ser humano, en especial en las etapas de crecimiento y desarrollo. Su principal función bioquímica es la oxidación de sulfito a sulfato. La ausencia genética de molibdenozimas conduce a un deterioro neuropatológico grave, e incluso podría llegar a ser letal.⁸

La química del molibdeno se encuentra como una de las más complicadas entre los elementos de transición, esto se debe además de los numerosos estados de oxidación a la amplia variedad de estereoquímicas y números de coordinación que presenta. Entre los compuestos del Molibdeno más importantes se encuentran sus óxidos, sulfuros y complejos.¹

En disolución acuosa el molibdeno presenta un comportamiento muy amplio; es el único elemento del bloque d en poseer complejos de derivados acuosos en sus 5 estados de oxidación, los cuales presentan propiedades y colores característicos, que facilitan su identificación en solución. La **tabla 2**, muestra los iones acuosos del molibdeno según el estado de oxidación.⁹

Tabla 2. Iones acuosos del molibdeno en los diferentes estados de oxidación en disolución acuosa.

Estado de Oxidación	Nuclearidad	Especie	Color de la disolución
Mo (II)	Dímero	$\text{Mo}_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$	Rojo
Mo (III)	Monómero	$\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	Amarillo pálido
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 ($\text{pH} > 7$)	MoO_4^{2-}	Incoloro
	Polímeros ($\text{pH} < 7$)	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ $\text{Mo}_8\text{O}_{24}^{4-}$	

El disulfuro de molibdeno (MoS_2) y el trióxido de molibdeno (MoO_3) además de ser usados como Fuente de molibdeno metálico, son utilizados en la industria petroquímica como catalizador para reacciones de desulfuración, como es el caso del MoS_2 debido a su tolerancia contra el ácido sulfhídrico. Por su parte el MoO_3 debido a su facilidad de reducirse de Mo^{VI} a Mo^{V} es un producto de gran interés en la industria electroquímica, además de ser usado como catalizador en reacciones químicas y fotoquímicas.¹⁰

El molibdeno metálico se emplea principalmente en la fabricación de aceros. La presencia de este, incluso en bajas concentraciones, provoca un aumento notable en la dureza y resistencia estas aleaciones.¹ En aceros inoxidables con contenidos de Cromo superior al 10% el Molibdeno multiplica el efecto inoxidable del cromo,

especialmente contra la corrosión en ambientes húmedos con altas concentraciones de cloro.¹⁰

Uno de las aplicaciones en el cual el molibdeno ha ganado importancia, es la agricultura, debido a la importancia biológica del mismo para el crecimiento y desarrollo de las plantas. Existen enzimas las cuales requieren molibdeno para actuar incluyendo el nitrato oxidasa y nitrogenasas esenciales para la asimilación del nitrógeno y la fijación biológica del mismo.¹¹

No existe información sobre dosis letales de molibdeno en humanos. La baja toxicidad del molibdeno puede deberse al hecho de que este es un oligoelemento esencial en el cuerpo humano, que funciona en conjunto con algunas enzimas, eliminándose rápidamente por la orina. En estudios realizados en animales a los cuales se les suministró altas dosis de molibdeno, se observó daños riñones e hígado, y en algunos casos en las glándulas suprarrenales y en el bazo. Debido a que el molibdeno está relacionado con el metabolismo del cobre, aquellas personas con bajo consumo de cobre o con un metabolismo de cobre deficiente, poseen mayor riesgo de sufrir intoxicación con molibdeno. Así mismo, la falta de molibdeno en el cuerpo puede afectar el hígado al acumular concentraciones peligrosas de Cobre en el mismo.¹²

1.2 Química del molibdeno (VI) en disolución acuosa

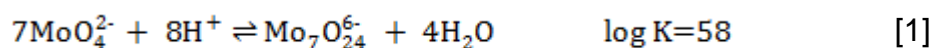
El Mo (VI) posee una configuración electrónica d^0 , tiene propiedades poco significativas y se caracteriza por ser incoloro y no da espectro de RPE. El potencial de reducción aparente del par $\text{Mo(VI)O}_2^{2+}/\text{Mo(V)OCl}_5^{2-}$ en HCl 6.0 M se estima que tiene un valor de +0.65 V.^{13,14}

El molibdeno VI tiende a formar complejos oxo y peroxo, esto se debe a que el radio del ion (aprox. 73 pm) es muy pequeño para una coordinación octaédrica del

oxígeno (MoO_6), los desplazamientos de átomos del metal siempre ocurren, generando enlaces Mo-O-Mo , Mo=O ó Mo-O-O-Mo más estables.¹⁴ Estos tipos de enlaces permiten la formación de quelatos octaédricos del tipo $[\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{L-L})]$ y $[\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{L-L}^-)_2]$; en esta clase de complejos, ambos átomos de oxígeno se alinean en la misma posición (cis), maximizando la unión entre el oxígeno (p_π) y el molibdeno (d_π). Un ejemplo de esto ocurre en la determinación gravimétrica del molibdeno utilizando $[\text{MoO}_2(\text{oxina})_2]$; donde la oxina corresponde a 8-hidroxiquinolina.¹⁵

Algunos cristales de molibdatos contienen cierta cantidad de iones tetraédricos MoO_4^{2-} , por lo que es probable que esta sea su estequiometría en solución. La mayoría de estos molibdatos son insolubles en agua, exceptuando aquellos de iones de amonio, metales alcalinos, magnesio y talio. A pesar de que estos molibdatos se reducen con facilidad, no son considerados agentes oxidantes fuertes como el CrO_4^{2-} . La acidificación de soluciones de molibdato trae como consecuencia la formación de isopolimolibdatos debido a polimerización.¹⁶

A pesar de las pocas investigaciones realizadas y a las dudas aún existentes sobre las reacciones que ocurren en las soluciones de molibdatos acidificadas, se ha reportado que en un pH entre 6 y 7 el Mo^{6+} se mantiene como MoO_4^{2-} debido a la hidrólisis,¹⁶ bajo pH menores de 4-5 con concentraciones de molibdatos mayores a 0,25M el sistema se rige mediante un equilibrio entre el molibdato MoO_4^{2-} , y el heptamolibdato $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{-6}$.¹⁶



A medida que el pH del medio continúa en descenso, se sobrepasa la etapa heptámera y la especie resultante es el octamolibdato $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$. Cuando la relación de los protones H^+ es 1,5 a 1 átomo de molibdeno, empieza la formación de especies

isopolimolibdatos de mayor grado de agregación y las velocidades de estas reacciones se hacen cada vez más lentas.¹⁶

En la **tabla 3** se muestran las constantes de hidrólisis reportadas en la bibliografía por D'Ascoli,¹⁷ en términos de $\log \beta_{pq}$ obtenidas en NaCl 1.0 M, 25°C, del sistema $H^+ - MoO_4^{2-}$.

Tabla 3. 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.¹⁷

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

1.3.1 Los aminoácidos

Los aminoácidos son moléculas orgánicas que poseen un grupo amino y uno carboxilo, teniendo así una función básica capaz de tomar protones y una ácida con capacidad de cederlos en una misma estructura, **figura 2**; es por esto que son considerados *anfóteros*: frente a los ácidos, se comportan como bases y frente a las bases, como ácidos.¹⁸

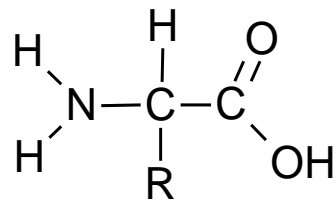


Figura 2. Estructura general de un aminoácido.

El termino aminoácido es usado principalmente para referirse a un α -aminoácido, en los cuales, exceptuando por la glicina el α -aminoácido más simple, el átomo de carbono α constituye un centro quiral cuya configuración (S) se cumple para la mayoría de los aminoácidos naturales.¹⁹

Los aminoácidos son los constituyentes moleculares principales de las proteínas, estas en su gran diversidad, se constituyen por veinte aminoácidos que solo difieren, entre sí en el radical $-R$ (**figura 2**). Algunas proteínas contienen aminoácidos especiales, que provienen de modificaciones de aminoácidos ordinarios, en total, se han identificado tres de estos.¹⁹

La estructura de los aminoácidos en realidad es iónica y depende del *pH* (**figura 3**). En un medio neutro, el grupo carboxílico pierde un protón, generándose un ion carboxilato, y el grupo amino se protona y da lugar a un ión amonio. Esta estructura denominada ión dipolar o *zwitterión*, le otorga un momento dipolar a los aminoácidos haciéndolos solubles en agua; a este pH se le conoce como *pH* isoeléctrico o punto isoeléctrico. En soluciones ácidas, el carboxilo se protona y la molécula presentara una carga neta positiva, mientras que en un medio básico una carga neta negativa.¹⁹

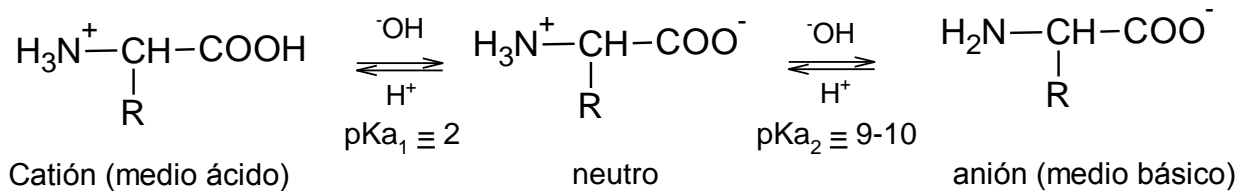


Figura 3. Especies predominante bajo diferentes medios de reacción.

Las diferencias de tamaño, estructura e incluso carga electrónica entre las cadenas laterales o grupo $-\text{R}$ de cada aminoácido, les proporcionan propiedades y características específicas a cada uno de ellos. Es por esto, que los aminoácidos pueden ser clasificados en base a las propiedades de sus grupos $-\text{R}$, particularmente en su polaridad, obteniendo así los siguientes 5 grupo principales, que se distribuyen desde los no polares e hidrofóbicos hasta los altamente polares e hidrofílicos.²⁰

- Grupos $-\text{R}$ no polares con cadenas alifáticas hacen a los aminoácidos no polares e hidrofóbicos (alanina, valina, leucina e isoleucina). A pesar de no poseer interacciones hidrofóbicas reales debido a su estructura sencilla, la glicina se considera formalmente como un aminoácido no polar. En esta categoría también

se incluyen la metionina, debido al tioeter no polar en su cadena lateral y a la prolina, que posee una cadena alifática cíclica unida al grupo amino.²⁰

- Grupos –R aromáticos en la fenilalanina, tirosina y el triptofano, los convierte en aminoácidos relativamente no polares, pudiendo participar en interacciones hidrofóbicas.²⁰
- Aminoácidos polares con grupos funcionales sin carga en la cadena lateral –R, son muchos más solubles en aguas e hidrofílicos no solo por el aumento en la polaridad sino además porque poseen grupos capaces de interaccionar mediante puentes de hidrógeno con el agua (serina, treonina, cistina, asparagina y gltamina).²⁰
- Grupos –R cargados positivamente a *pH* 7 se consideran como aminoácidos básicos y poseen interacciones hidrofílicas mayores de aquellos que están cargados negativamente. En esta clase de aminoácidos encontramos la Lisina, argina e histidina, que poseen grupos amino, guanidino e imidazol cargados positivamente respectivamente.²⁰
- Los aminoácidos cargados negativamente (ácidos) son polares y por ende solubles en agua, ya que poseen grupos funcionales hidrofílicos en sus cadenas laterales –R pero con grupos cargados negativamente a *pH* 7, como por ejemplo, el aspartato y el glutamato los cuales poseen un segundo grupo carboxílico.²⁰

1.3.2 Arginina

La arginina fue aislada por primera vez a partir del extracto de semillas de lupino por E. Schulze y E. Steiger en 1886. Su nombre sistemático es el ácido 2-amino-5-guanidinopentanoico, su código de una letra es la R y Arg en tres.²¹

La arginina o L-arginina forma parte de los aminoácidos que conforman las proteínas y es considerado como uno de los diez aminoácidos esenciales para el ser humano y que tienen que ser consumidos en la dieta, ya que el organismo no es capaz de sintetizarlos por sí mismo.²¹

El rol de la arginina en la nutrición y el metabolismo es enorme, ya que representa el 14% del nitrógeno total en el cuerpo de las proteínas, además, de múltiples formas el catabolismo de la arginina genera sustancias de gran importancia biológica como la prolina, glutamato, creatina y NO; es por esto que los requerimientos de arginina en fetos, animales jóvenes e incluso en los adultos son particularmente altos.²¹

Existe evidencia convincente que demuestra que la ingesta de suplementos con arginina mejora la función cardiovascular y neurológica, la inmunidad, la cicatrización de heridas, la absorción de nutrientes, la sensibilidad a la insulina y la fertilidad tanto en hombres como en mujeres. Además se reporta la reducción de la hiperglucemia, obesidad, hipertensión, infecciones, muertes embrionarias y fetales y diarrea. Estos efectos favorables en la salud son únicos durante los tratamientos con L-arginina en comparación a los demás aminoácidos y ofrece una gran promesa para mejorar la salud y bienestar de humanos y animales.²¹

La estructura de la arginina, **figura 4**, corresponde a la de un α -aminoácido; su grupo lateral –R consiste en una cadena alifática de 3 carbonos, en la cual, a su

extremo distal se encuentra un grupo guanidino con carga neta positiva a un pH de 7, por lo tanto se considera como un aminoácido esencial básico. Su fórmula molecular es de $C_6H_{14}N_4O_2$ con un peso molecular de 238 y un punto de fusión de $174,20^\circ C$.²¹

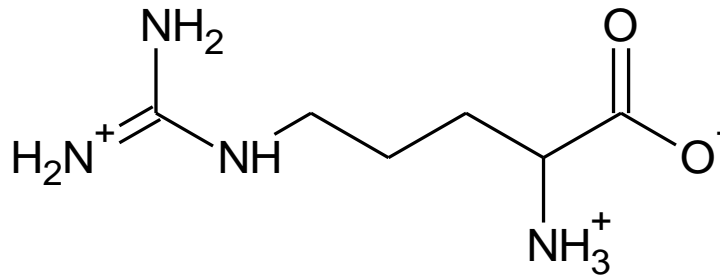


Figura 4. Estructura zwitteriónica de la arginina.²¹

El pK_a del grupo $-R$ de la arginina es el más alto entre los aminoácidos, esto se debe a la deslocalización de la carga entre los pares de electrones del Nitrógeno; con valor de pK_a de 12,48 el grupo guanidino se mantiene cargado positivamente en ambientes ácidos, neutros y básicos lo que le da a la arginina un comportamiento químico de base.²¹

Bajo condiciones de hidrolisis acida (6M HCl, $110^\circ C$ y 24h bajo N gas) la arginina es bastante estable Su grupo guanidino puede participar en puentes de hidrogeno, metilación y reacciones con carbohidratos. Adicionalmente este grupo guanidino, no su grupo amino, puede reaccionar con dicetonas. Esta reacción es usada para determinar de los residuos de Arginina en la estabilidad de estructuras 3° y 4° de proteínas y sitios activos de enzimas.²¹

La **tabla 6**, reúne diversos valores de pK_a determinados para el sistema H^+ -arginina a diferentes condiciones experimentales.

Tabla 4. Valores de pK_a del sistema H^+ -arginina reportados en la bibliografía, en diferentes escalas de actividades y métodos de obtención.

Medio iónico M / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
KNO3 0,1 M / 25°C (<i>emf</i> (H))		9.02(4)	1.99(3)	22
KNO3 1 M / 25°C (gl)	12.28(6)	9.27(1)	2.21(1)	
→0 / 23°C (<i>emf</i> (H))	13.2	9.09	2.18	23
KCl 0,3 M / 25°C (<i>emf</i> (H))		9.28	2.2	24
KCl 1M / 25°C (<i>emf</i> (H))		9.3	2.18	24
KCl 2M / 25°C (<i>emf</i> (H))	15	9.3	2.17	24

Estudios han demostrado que se puede sintetizar de manera bidireccional arginina a partir de otros aminoácidos como glutamina, glutamato, y más recientemente se ha reportado a la prolina como el principal aminoácido para la síntesis de citrulina y arginina en los seres humanos.²⁵

No solo la síntesis de la arginina a través del intermediario citrulina, sino además la síntesis de este intermediario a partir de glutamina y glutamato, requieren moléculas de ATP. El consumo de energía en enlaces fosfato altamente energéticos en la biosíntesis de la arginina, es una de las causas de ser considerado un aminoácido esencial y se recomienda suplir los requerimientos diarios a través de la dieta.^{21, 26}

La conversión de glutamina y glutamato en citrulina se produce exclusivamente en las mitocondrias de los enterocitos. La arginina se forma a partir de citrulina en el

citoplasma de casi todos los tipos de células. No hay síntesis neta de la arginina por el hígado en condiciones fisiológicas. En los adultos, la mayoría de la citrulina derivada de los intestinos se libera en la circulación, se dirige al hígado y de allí a los riñones donde se extrae principalmente para la síntesis de arginina.²¹

Los primeros estudios utilizando arginina como ligando en medio acuoso, sugieren que la arginina funciona como un ligando bidentado, formando quelatos a través del grupo carboxílico y el grupo α -amino. Estos experimentos se realizaron con diversos metales M^{2+} tales como Ca (II), Co (II), Cu (II), Hg(II), Mg(II), Mn(II), Ni(II) y Zn(II).²⁷

La estructura de la arginina le permite funcionar teóricamente como ligando tridentado además de bidentado, pero teniendo en cuenta el valor relativamente alto del pK_a del grupo guanidino, no se suele considerar a este sitio de la molécula como un ligando efectivo, ya que esta función requiere la disociación de su protón el cual incurrirá en un costo de energía libre de 7-8 kcal/mol. Estudios indican que si el cambio de energía libre neto asociado a la desprotonación se atenúa anidando L-arginina dentro del sitio funcional de una proteína, entonces podría resultar un complejo L-arginina-metal estable, y que además al lograr esto, las interacciones de enlace con el grupo guanidina exhiben una preferencia por la geometría anti.^{28, 29}

1.4 Complejos de Mo(VI) con la arginina

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

Sin embargo, recientemente fueron estudiados sistemas similares en equilibrio, la **tabla 5** muestra los resultados en forma comparativa, a pesar que estructuralmente estos ligandos no son iguales al que será utilizado en este trabajo.

Tabla 5. 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	-	23.8(1)	23.14(8)	
-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)			
2,1,2	23.79(8)			25.8(2)
$\sigma(\theta_c)$	0.033	0.049	0.046	0.020
Referencia	30	31	13	32

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. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Constantes de estabilidad y Ley de acción de masas

La estabilidad de un complejo se expresa mediante la constante de equilibrio correspondiente a su formación. Estas constantes se pueden expresar en términos de coeficientes de actividades o concentraciones.

Los cocientes de actividades se consideran como verdaderas constantes “termodinámicas”, que por definición son independientes del medio iónico ya que toman como referencia al disolvente puro. Son bastante difíciles de determinar ya que estos valores ideales deben ser extrapolados a partir de curvas que están lejos de ser lineales o calculados por ecuaciones semi-empíricas aproximadas, por lo cual no ofrecen fiabilidad. Los cocientes de concentración se definen como constantes “estequiométricas”, son susceptibles a los cambios en el medio, por lo cual, cada constante determinada será específica para una solución de concentración particular.²²

En general, se prefiere obtener siempre valores confiables de constantes estequiometrias incluso a pesar de su limitada rango de aplicabilidad, en lugar de valores de constantes termodinámicas universales menos reales, que nunca corresponden, a cualquier situación practica en la que un medio iónico está presente.²²

Los complejos con índice de coordinación mayor a uno se forman por etapas sucesivas, cada uno de los pasos se caracteriza por una determinada constante de equilibrio k_i , que corresponde a la formación (o estabilidad) del complejo ML_i a partir del complejo ML_{i-1} siendo este el complejo anterior en número de ligandos. La magnitud de estas constantes decrece generalmente, al pasar de un paso al siguiente. La constante de formación del complejo propiamente dicha es igual al producto de las constantes sucesivas, y se denomina *constante de estabilidad global*.^{33, 34}

Como la formación del complejo tiene lugar de forma gradual, en una disolución se encontrara también los productos intermedios, es decir, los iones que no se coordinaron por completo. Las concentraciones de estos productos intermedios están determinadas por las concentraciones iniciales del metal y los ligandos, así como también de los valores de las diferentes constantes de equilibrio.³³

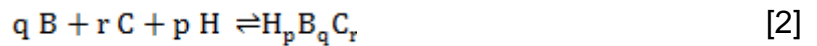
Las variaciones de entropía desempeñan un papel importante en la determinación de la estabilidad de complejo. La constante de equilibrio asociada a una reacción mide la cantidad de calor liberada y la variación de entropía que tuvo lugar durante la misma. Mientras mayor sea la cantidad de calor que se libera, mayor será la entropía de la reacción y mayor será la estabilidad de los productos.³⁵

Se conoce que las partículas electrizadas con cargas de diferente signo se atraen y aquellas de signo opuesto se repelen, y además, que estas atracciones y repulsiones dependen de la distancia a la cual se encuentran las partículas cargadas, siendo más intensas a medida que la distancia se acorta. Podemos esperar entonces, que cuanto mayor sea la carga y menor sea el radio del ion metálico mayor será la estabilidad del complejo resultante. Aunque se conoce la importancia de la carga del ion metálico en la estabilidad de los complejos, el tamaño también influye en la misma, ya que un catión muy pequeño dotado con dos cargas, puede formar complejos de estabilidad comparable a la de complejos de cationes más grandes de mayor carga. Iones pequeños están favorecidos porque pueden acercarse más. Se puede utilizar la relación entre la carga y el radio como criterio fiable de la capacidad de formación de complejos de un ion metálico; ya que se ha encontrado que mientras mayor sea esta relación mayor será la estabilidad del complejo resultante.³⁵

En 1864, Cato Guldbert quien era matemático junto al químico Peter Waage, ambos de noruega, descubren la relación matemática que resume la composición de

una mezcla en equilibrio. La ley de acción de masas enuncia que en el equilibrio, la composición puede expresarse en términos de una constante donde, cada concentración elevada a una potencia igual a el coeficiente estequiométrico en la ecuación química balanceada para la reacción.³⁵

Para sistemas de complejos metálicos, donde interaccionan las especies H, B y C, en una disolución acuosa (con valores de p, q, r como coeficientes estequiométricos de los protones, metal y ligando respectivamente), se puede formar un complejo del tipo $H_p B_q C_r$, a través del siguiente equilibrio (las cargas se omiten por brevedad).²²



La constante de equilibrio de este sistema en términos de actividades y donde ϕ_{pqr} es el producto de los coeficientes de actividad, se expresa de la siguiente forma:

$$\beta_{pqr}^{\circ} = \frac{a_{[H_p B_q C_r]}}{a_H^p a_B^q a_C^r} = \frac{[H_p B_q C_r]}{[B]^q [C]^r [H]^p} * \phi_{pqr} = \beta_{pqr} * \phi_{pqr} \quad [3]$$

$$p \beta_{pqr}^{\circ} = p \beta_{pqr} + \log \gamma_{[H_p B_q C_r]} - q \log \gamma_{[B]} - r \log \gamma_{[C]} - p \log \gamma_{[H]} \quad [4]$$

En un medio que posee una fuerza iónica baja, los coeficientes de actividad se aproximan a 1, y la constante de equilibrio termodinámico se aproxima a la constante de equilibrio “en términos de concentración”. Por lo tanto un forma de medir una constante termodinámica de equilibrio es midiendo el cociente de concentraciones a fuerzas iónicas cada vez más bajas y extrapolar a fuerza iónica 0.³⁷

Últimamente se ha incrementado el uso del método del medio iónico, en el cual, en lugar de agua como solvente, se utiliza una solución salina de concentración alta, tal

como 2M NaCl o 3M de LiClO₄, manteniendo las concentraciones de las especies reactantes mucho más bajas que la del medio iónico, con el fin de mantener los coeficientes de actividad lo más constante posibles y así poder utilizar concentraciones en lugar de actividades en la ley de acción de masa. Se ha demostrado experimentalmente, que esto se cumple siempre que se mantenga las concentraciones de los reactantes menor del 10% de la concentración del medio iónico.^{38, 39}

Ingri et al.³⁹ en 1959, reportaron el uso de un medio iónico de concentración 0,5M NaCl a temperatura ambiente (T = 25°C) midiendo la fuerza electromotriz utilizando un electrodo de hidrogeno o uno de vidrio es igualmente efectivo a un medio iónico de concentración mayor, obteniendo resultados concordantes.

2.2 Análisis de datos en el 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. Las funciones θ_C y θ_B por ejemplo, las cuales representan el número medio de moles de protones asociados por mol de ligando y metal respectivamente, mostrada en las ecuaciones [5] y [6], o bien una equivalente a esta Z_C y Z_B que representa el número de protones disociados por mol de ligando o metal, [6], permiten manejar e interpretar la data de medidas de fuerzas electromotrices (*emf*) de una forma más sencilla.⁴⁰

$$\theta_C = \frac{H-h+a}{c} \quad \theta_B = \frac{H-h+a}{B} \quad [5]$$

$$Z_C = \frac{h-H-a}{c} \quad Z_B = \frac{h-H-a}{c} \quad [6]$$

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.

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.^{41, 42}

Diferentes programas computacionales, como el LETAGROP,^{42,43} SCOGS,⁴³ LEAST,⁴⁴ MINQUAD y SUPERQUAD,⁴⁵ han sido empleados para la determinación de constantes de equilibrio.

Si tenemos por ejemplo el caso de complejos del tipo H_pB_q (hidrólisis de un metal B), en primer lugar se plantean los correspondientes balances de masa, que en este caso vendrán expresados por las ecuaciones [7] y [8].⁴¹

$$B = b + \sum \sum q \beta_{pq} h^p b^q \quad [7]$$

$$BZ = H - h = \sum \sum q \beta_{pq} h^p b^q \quad [8]$$

Los valores de β_{pq} pueden ser determinados a partir del conjunto de datos (B , Z , h). Naturalmente no es directo, saber cuáles, son los valores exactos de p y q , 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), construyendo así el denominado “*modelo teórico de especies*” que esté en acuerdo con los valores experimentales.⁴⁶

La ecuación [8] también puede expresarse como [9].

$$BZ = H - h - \Delta = \sum \sum q \beta_{pq} h^p b^q \quad [9]$$

El valor de h está relacionado directamente con la ecuación Nernst [10],⁴⁶ la cual se utiliza para calcular el potencial de un electrodo cuando las condiciones no son las estándar (concentración 1 M, presión de 1 atm, temperatura de 298 K ó 25 °C):

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

donde E es el potencial medido empleando medidas de fuerzas electromotrices (*emf*), E_o y J, representan el potencial en condiciones estándar y el potencial de la unión líquida respectivamente, donde ambas son constantes las cuales no pueden ser determinadas de forma independiente. Para determinar los valores de los parámetros E_o y J, se realiza una titulación ácido – base, los datos obtenidos de esta etapa son analizados empleando el programa LETAGROP,⁴³ minimizando la función [11], empleando el método de mínimos cuadrados.

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

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.⁴⁸ El *método de los mínimos cuadrados ordinarios* consiste entonces en hacer mínima la suma de los cuadrados residuales, es decir lo que tenemos que hacer es hallar los estimadores que hagan que esta suma sea lo más pequeña posible.⁴⁴

Ahora bien, si tenemos n conjunto de datos [12], por ejemplo para un complejo $H_pB_qC_r$.

$$\theta_C(pH, H, B, C)_{ns} \quad [12]$$

Se puede suponer entonces un modelo [13] de especies más probable:

$$(p, q, r, \beta_{pqr})_{ns} \quad [13]$$

cuyos correspondientes valores calculados del modelo [13] vendrá definido por el siguiente conjunto de datos, que por simplicidad lo llamaremos *modelo*, según [14],⁴⁵

$$\theta_C^*(pH, , B, C, (p,q,r, \beta_{pqr}))_{nk} \quad [14]$$

donde nk representa las nk constantes β_{pqr} . Los errores sistemáticos en E_o , J y en las concentraciones H, B y C los denominaremos nks según la expresión [15]

$$U = U ((\beta_{pqr})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [15]$$

Se puede buscar entonces aquel *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 [16], donde n_s , es el n° de experimentos y ($n = n_s \cdot n_p$) el n° de datos en cada uno de ellos, siendo n_p el número de puntos en cada caso.⁴⁷

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{((n_s \cdot n_p) - n_k)}} \quad [16]$$

La función que se minimiza en este caso viene dada por la ecuación [17].

$$U_2 = \sum (\theta_c - \theta_c^*)^2 \quad [17]$$

También para sistemas de tres o más componentes, desde hace años en el Centro de Equilibrios en Solución, se comenzó a desarrollar el tratamiento $\theta_{\text{fondo}} (\theta_f)$.⁴⁹ 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.⁴¹

El análisis θ_f en particular consiste en substraer del número total de moles de protones liberados $B \cdot \theta$, aquella fracción que corresponda a las reacciones ácido-base del ligando, y la contribución de las reacciones de hidrólisis del metal. En estos casos se ha modificado apropiadamente el programa computacional de mínimos cuadrados

generalizados LETAGROP⁴³ y (LETAGROP/FONDO)⁴⁷ a fin de analizar las funciones [18, 19].

$$U_3 = \sum (\theta_{Bf} - \theta_{Bf}^*)^2 \quad [18]$$

$$U_4 = \sum (\theta_{Cf} - \theta_{Cf}^*)^2 \quad [19]$$

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 [20].

$$U_5 = \sum (E - E^*)^2 \quad [20]$$

2.3 Medidas de fuerzas electromotrices $emf(h)$

Una de las aplicaciones más útiles y generalizadas de las mediciones de fuerzas electromotrices (emf), es la determinación de constantes de equilibrio de reacciones químicas. La ecuación de Nernst [21]⁵⁰ relaciona la fuerza electromotriz con las actividades de los compuestos involucrados en una reacción del tipo $a A + b B \rightleftharpoons c C + d D$.

$$E = E^{\circ} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} * \ln \frac{(\alpha_D)^d (\alpha_C)^c}{(\alpha_A)^a (\alpha_B)^b} \quad [21]$$

Para fines prácticos, se puede simplificar la ecuación de Nernst; generalmente se emplean concentraciones de los reactivos y productos en lugar de sus actividades y se prefiere utilizar logaritmos vulgares en vez de los logaritmos naturales⁵⁰ por lo tanto,

teniendo en cuenta los valores universales de R y F, y a una temperatura de 25°C, la ecuación se reduce a:

$$E = E^{\circ} - \frac{0,05916}{n} * \log \frac{[D]^d [C]^c}{[A]^a [B]^b} \quad [22]$$

Los métodos electrométricos o potenciométricos se basan en la medición de la diferencia de potencial eléctrico entre una disolución problema y una solución de referencia. Para esto se utiliza un electrodo indicador, depende de la actividad de la especie electro-activa, un electrodo de referencia que genera un potencial fijo y un potenciómetro, capaz de medir la diferencia de potencia entre dos electrodos.^{37,51}

El fundamento de los métodos potenciométricos se basa en las medidas de potencial de la celda, el cual viene dado por la siguiente ecuación.⁵²

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} - E_{ij} \quad [23]$$

Dónde: el electrodo indicador es el que está en contacto con la disolución del analito, interactuando con él. Su potencial (E_{ind}) depende de la actividad del analito y es el que contiene la información sobre la concentración de este; El potencial del electrodo de referencia (E_{ref}) es el que se conoce con cierta precisión, es constante y reproducible, y no es sensible al analito; El potencial de unión líquida (E_{ij}), es el que se produce en la interface de dos electrolitos, en las células potenciométricas se produce en la unión de la disolución con el electrodo de referencia, o en el puente salino.⁵²

El electrodo normal de hidrógeno se ha empleado como electrodo de referencia universal, aunque el electrodo de vidrio también responde de forma rápida y precisa a las variaciones bruscas de pH y no está sujeto a interferencias por partes de los oxidantes o los reductores que existan en la solución problema. Ya que se basa en una reacción de intercambio iónico en vez de en un proceso de transferencia electrónica, el

mecanismo responsable de la respuesta de este electrodo a los iones hidrogeno es diferente del que rige al electrodo de hidrogeno.⁵³



Se ha reportado el uso de celdas del tipo [25] para realizar medidas de $emf(H)$ donde, REF = electrodo de referencia = KCl 3,0M / AgCl / Ag⁵⁴ ó KCl 3,0/KCl 3,0 M, Hg₂Cl₂ / Hg, Pt⁵⁵ y EV = electrodo de vidrio. A 25°C el potencial (mV) de reducción de este tipo de celda sigue la siguiente ecuación:

$$E = E^\circ + J.h + 59,16 \log h \quad [26]$$

Donde h representa la concentración de protones (H⁺) en equilibrio, E° es el potencial estándar de reducción y J es una constante relacionada con el potencia de difusión de unión líquida.⁵⁴

Se ha reportado que en disoluciones que contengan ácido o base fuerte, se cumple el siguiente balance de protones:

$$h = H + K_w h^{-1} \quad [27]$$

Si tomamos en cuenta que a $pH < 7$ se tiene que $h = H$, la ecuación [26] se transforma en:

$$E - 59,16 \log H = E^\circ + J.h \quad [28]$$

De esta manera, se puede comprobar el correcto funcionamiento de una pila REF/S/EV valorando una alícuota de la solución {H} por adiciones sucesivas de la disolución {OH} hasta alcanzar el punto de equivalencia y así determinar los valores de E_o y J de la ecuación [26].⁵⁵

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Estudiar la formación de las especies en el sistema H^+ -Mo(VI)-arginina y determinar las correspondientes constantes de estabilidad para los complejos formados en este sistema, mediante medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ en NaCl 1,0 M a 25°C.

3.2 Objetivos específicos

1. Determinar las constantes de acidez del sistema H^+ -arginina empleando medidas de $emf(H)$ en NaCl 1,0 M a 25°C.
2. Determinar las constantes de estabilidad de los complejos obtenidos para el sistema H^+ -Mo(VI)-arginina, empleando medidas de $emf(H)$ en NaCl 1,0 M a 25°C.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 Reactivos y disoluciones

Se emplearon los siguientes reactivos y disoluciones, **tabla 6**.

Tabla 6. Reactivos y disoluciones empleados.

Reactivo	Disolución	Concentración
NaCl suprapuro Merck	Medio iónico {mi}	1000 mM
HCl Solución madre	Ácido fuerte {H}	H ⁺ = 100.0 mM NaCl = 1000 mM
NaOH ampolla Merck 0.100 M	Base fuerte {OH}	OH = 100.0 mM NaCl = 1000 mM
Na ₂ MoO ₄ ·H ₂ O Fluka p.a	Mo (VI)	Por pesada directa
Arginina Merck p.a	Ligando	Por Pesada directa
Ftalato ácido de Potasio (KHC ₈ H ₄ O ₄)	-	Por pesada directa
Fenolftaleína	-	Indicador
Agua tridestilada	-	
N ₂ libre de O ₂ y CO ₂	-	Pasado por un conjunto de vasos lavadores con disoluciones de ácido, base y medio iónico

Las disoluciones fueron preparadas según:

- {OH} = disolución de NaOH 100.0 mM, NaCl 1000 mM. Se pesó y se disolvió el NaCl, luego se adicionó la ampolla de NaOH y la solución se aforó en atmósfera de N₂. Fue estandarizada frente a ftalato ácido de potasio (KHC₈H₄O₄).
- {mi} = disolución de medio iónico 1000 mM. Se preparó por pesada de NaCl, disolución y aforo.

- $\{H\}$ = disolución de HCl 100.0 mM, NaCl 1000 mM. Se preparó por pesada y dilución de NaCl y adición de alícuotas de 25 mL de una solución de HCl 1M; se aforó y fue estandarizada frente a la solución de NaOH.

4.2 Instrumentos de medida

Se emplearon los siguientes instrumentos de medida.

- Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer pH2401-8
- Potenciómetro Orión 4 Star
- Baño – Termostato de agua fabricado en el CES
- Reactor de vidrio Metrohm EA 876-5
- Material volumétrico calibrado
- Balanza analítica
- Sistema de agitación
- Vasos lavadores de N₂
- Bombona de N₂

En la **figura 5**, se muestra un esquema con el montaje del equipo empleado en este trabajo.

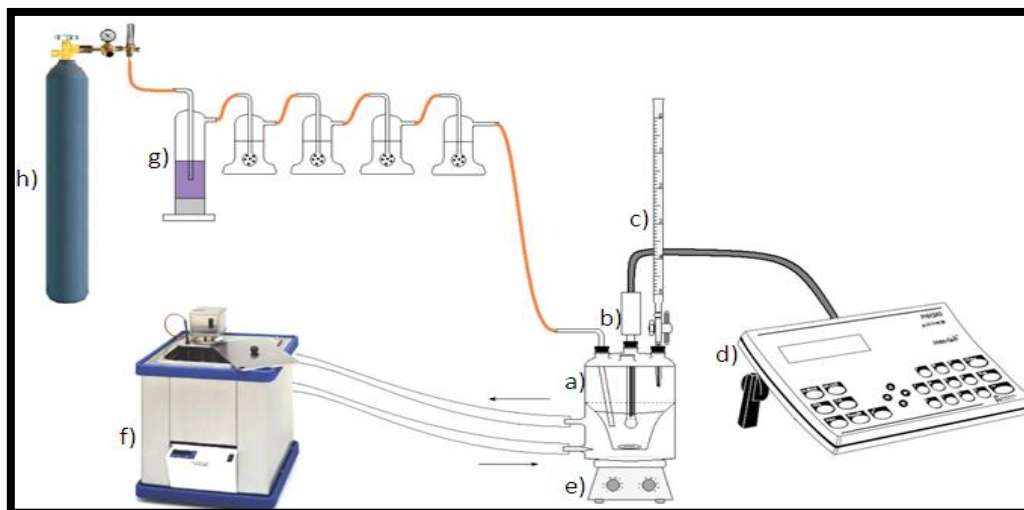


Figura 5. Esquema del equipo empleado. a) Reactor, b) Electrodo de vidrio con referencia interna, c) Bureta, d) *pH* metro, e) Sistema de agitación, f) Termostato de agua, g) Vasos lavadores, h) Bombona de N_2 .⁴⁰

4.3 Procedimiento de medida

Se efectuaron las medidas de $emf(H)$ mediante, la valoración una disolución S contenida en el reactor, con alícuotas sucesivas de una disolución T añadidas desde una bureta. Se utilizó un reactor de vidrio Pyrex de paredes dobles, el cual fue termostatzado a $25.0 (1) ^\circ C$, bombeando agua desde un termostato a $25.0 (1) ^\circ C$. El reactor está provisto de una tapa con varias bocas disponibles, en las cuáles se colocaron: el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y la salida de gases.

La disolución en el reactor se mantuvo agitada 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 una serie de experimentos, los cuales se llevaron a cabo en dos etapas, la primera etapa se empleó para conocer los parámetros E_0 y J_H de la pila [26], para ello se valoró una alícuota de la disolución {H} contenida en el reactor, con la disolución {OH} hasta alcanzar la neutralidad.

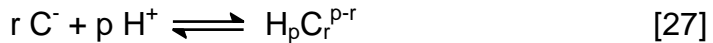
Para el sistema H^+ -arginina, una vez finalizada la etapa, se agregó una cantidad pesada de arginina, una vez disuelta, se agregó una alícuota de la disolución {H}, finalmente se valoró esta disolución resultante con la disolución {OH}, para determinar las constantes ácidas de éste ligando.

Para el caso del sistema H^+ -Mo(VI)-arginina (segunda etapa), finalizada la primera etapa, se añadió al reactor un peso de arginina y un peso de $Na_2Mo_4 \cdot 2H_2O$, una vez disuelto, la mezcla se valoró con las disoluciones de {H} o {OH}, para determinar las constantes de formación de los complejos formados en este sistema. Fueron empleadas varias relaciones ligando metal **R**, 0.8, 1.6 y 3.2.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Sistema H^+ - arginina

Los datos del sistema H^+ - arginina fueron tratados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP, ^{42,43} minimizando la función $\theta_C(pH)$, según el nivel de reacciones [27].



En la **figura 6** se indican los valores de θ_C en función del pH , donde θ_C representa el número medio de protones asociados por mol de arginina. Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo, fue construida suponiendo las especies y sus respectivas constantes de protonación, resumidas en la **tabla 7**. Se observa un buen ajuste entre el modelo de especies propuesto y los datos experimentales.

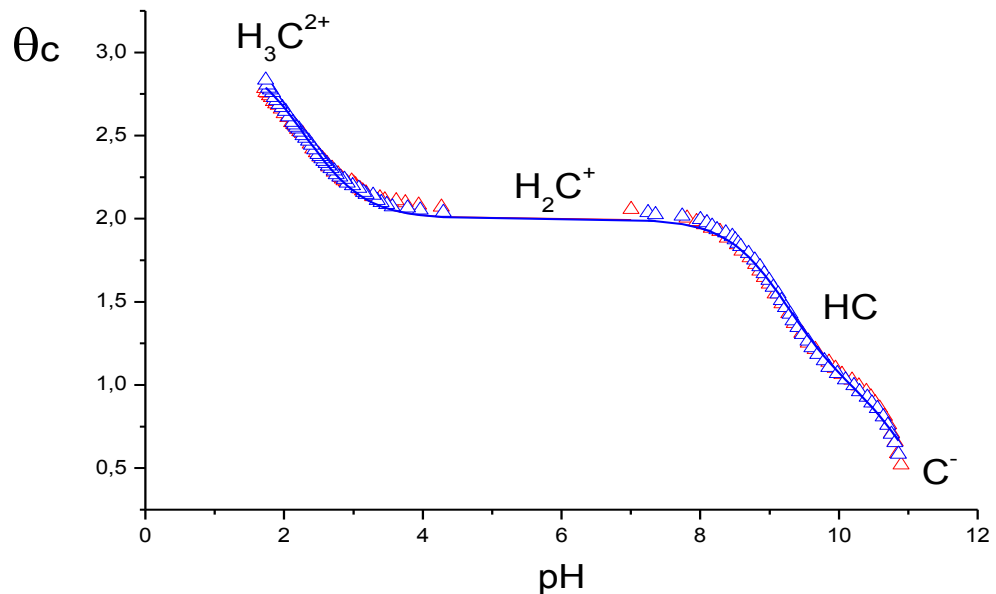


Figura 6. Curva θ_C VS pH , para el sistema H^+ - arginina en NaCl 1.0 M, a 25 °C, obtenida mediante medidas de $emf(H)$.

Se puede observar que en el intervalo $2 \leq pH \leq 4$ y $\theta_C > 2$, se encuentra presente la especie protonada H_3C^{2+} . Para valores de $\theta_C = 2$ la especie presente es el ion H_2C^+ , el cual puede perder sucesivamente dos protones, hasta formar la especie neutra HC y finalmente el ion C^- . La **tabla 7** reúne los valores de las constantes de protonación en términos de $\log \beta_{por}$.

Tabla 7. Constantes de protonación, en términos de $\log \beta_{por}$, y valores de pK_a , para el sistema H^+ -arginina obtenidas en el nivel C^- , según el nivel de reacciones [27] en NaCl 1.0 M, a 25 °C, mediante medidas de $emf(H)$.

Modelo	$\log \beta_{por} (3\sigma)$
$C^- + H^+ \rightleftharpoons HC$	11.12(3)
$C^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2C^+$	20.34(2)
$C^- + 3H^+ \rightleftharpoons H_3C^{2+}$	22.65(2)
$\sigma(\theta_c)$	0.032

A partir de los valores determinados de $\log \beta_{por}$, se lograron calcular los valores de pK_a para el sistema H^+ -Arginina. La **tabla 8**, muestra los resultados obtenidos.

Tabla 8. Valores de pK_a del sistema H^+ -Arginina obtenidos en NaCl 1.0 M, a 25 °C, mediante $emf(H)$.

$pK_a(3\sigma)$	
pK_{a1}	2.31(4)
pK_{a2}	9.22(5)
pK_{a3}	11.12(3)

El valor de pK_{a1} representa la disociación del grupo carboxílico de la arginina, el pK_{a2} la desprotonación de su grupo amino ubicado en el carbono alfa al grupo carboxílico, por último, el pK_{a3} representa la disociación del protón unido al grupo guanidino que se encuentra en la cadena lateral

Utilizando las constantes de protonación dadas en la tabla anterior, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies para el sistema H^+ -arginina, **figura 7**, donde, las intersecciones de las curvas representan los valores de pK_a calculados.

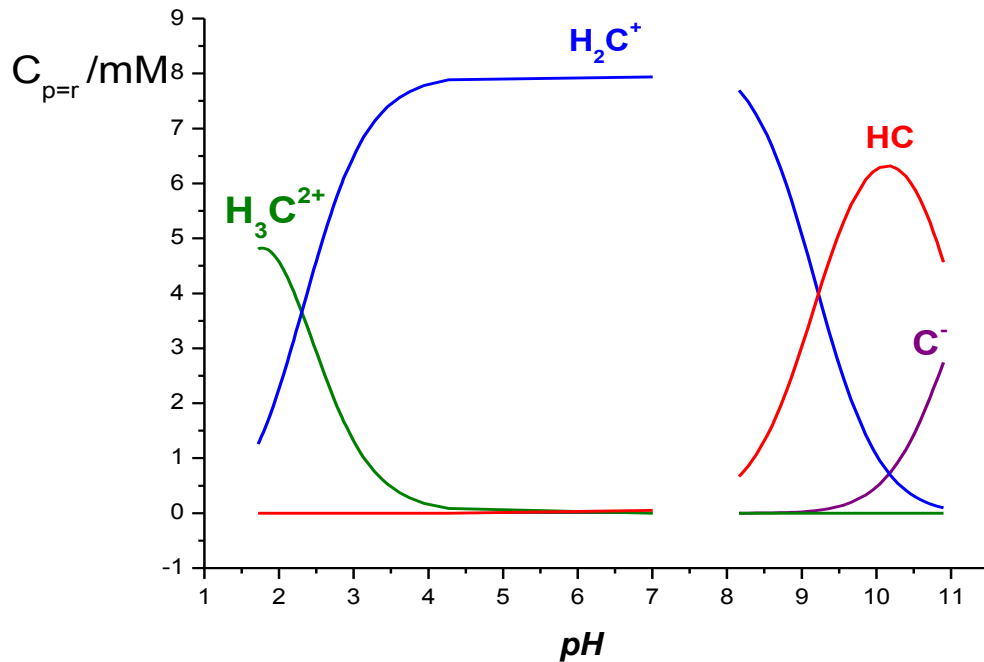


Figura 7. Diagrama de distribución de las especies del sistema H^+ -arginina, (NaCl 1.0 M, a $25\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{emf}(\text{H})$).

En la **figura 7**, se puede observar como para un intervalo de pH entre 1 y 2.3 la especie predominante es H_3C^{2+} . Durante la zona de pH entre 2.3 y 9.2, la especie mayoritaria corresponde a H_2C^+ . A partir de un valor de pH de 9.2 y hasta el valor máximo alcanzado, bajo las condiciones empleadas, se observa que la especie neutra predomina sobre la especie cargada C^- , la cual no logra alcanzar una concentración superior en ninguna zona de pH reportada.

A modo comparativo la **tabla 9** reúne los valores de los pK_a obtenidos en este trabajo con los reportados en la bibliografía en diferentes escalas de actividades y métodos de obtención.

Tabla 9. Valores comparativos de los valores de pK_a de la arginina obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía.

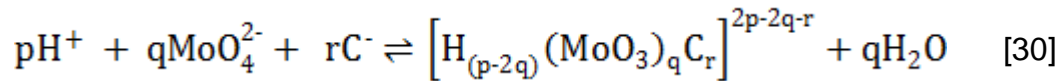
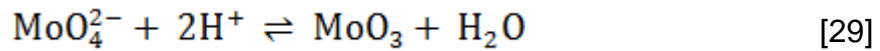
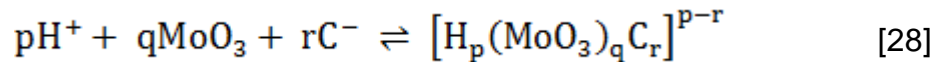
Medio iónico M / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
KNO ₃ 0.1 M / 25°C (<i>emf</i> (H))	1.99(3)	9.02(4)		22
KNO ₃ 1 M / 25°C (gl)	2.21(1)	9.27(1)	12.28(6)	
→0 / 23°C (<i>emf</i> (H))	2.18*	9.09*	13.2*	23
KCl 1 M / 25°C (<i>emf</i> (H))	2.18*	9.3*		24
KCl 2 M / 25°C (<i>emf</i> (H))	2.17*	9.3*	15	24
NaCl 1 M / 25°C (<i>emf</i> (H))	2.31(4)	9.22(5)	11.12(3)	Este trabajo

*Los errores en los valores de pK_a no fueron reportados.

Se observa, que por vez primera, son reportados los valores de pK_a de la arginina en NaCl 1.0 M a 25 °C. Hay controversia entre los valores del pK_3 de los trabajos reportados y el obtenido en este trabajo. El resto de los valores de pK_a presentan ligeras diferencias, aunque son del mismo orden de magnitud.

5.2 Sistema H⁺-Mo(VI)-arginina

Los datos del sistema H⁺-Mo(VI)-arginina fueron analizados empleando los programas LETAGROP⁴³ y LETAGROP/FONDO⁵⁶ según el esquema de reacción general [28], el cual es el resultado de la combinación de las reacciones [29] y [30] .



Fueron analizadas las funciones $\theta_C(pH)$, $\theta_{Cf}(pH)$, $\theta_B(pH)$, $\theta_{Bf}(pH)$ y $E(V)$, donde, θ_{Cf} y θ_{Bf} , representan el número medio de protones asociados por mol de arginina, metal descontando las reacciones de protonación de la arginina y la hidrólisis del Mo(VI) y θ_B el número medio de protones asociados por mol de metal.

El modelo teórico que presento el mejor ajuste a los datos experimentales fue el conformado por las especies $[H_2(MoO_3)C]^+$, $[(MoO_3)C]^-$, $H(MoO_3)C$, $[(OH)(MoO_3)_2C]^{2-}$, $[H_3(MoO_3)_2C_2]^+$ y $[(OH)_2(MoO_3)_2C_2]^{4-}$.

En la **tabla 10**, se presentan los valores de las constantes de formación obtenidas, en el análisis de las funciones $\theta_C(pH)$, $\theta_{Cf}(pH)$, $\theta_B(pH)$ y $\theta_{Bf}(pH)$ en términos de $\log \beta_{pqr}$. Se observa la formación de dos especies polinucleares, $[(OH)(MoO_3)_2C]^{2-}$ y $[(OH)_2(MoO_3)_2C_2]^{4-}$.

Tabla 10. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ para el sistema H^+ -Mo(VI)-arginina, en NaCl 1.0 M a 25 °C.

Especies	p q r	$\log \beta_{pqr} (3\sigma)$			
		$\theta_C(pH)$	$\theta_B(pH)$	$\theta_{Cf}(pH)$	$\theta_{Bf}(pH)$
$[H_2(MoO_3)C]^+$	2 1 1	23.6(1)	23.63(9)	23.82(8)	23.99(8)
$H(MoO_3)C$	1 1 1	>19.6	>19.6	>19.8	>19.8 < 20.1
$[(MoO_3)C]^-$	0 1 1	15.45(3)	15.37(4)	15.53(3)	15.56(4)
$[(OH)(MoO_3)_2C]^{2-}$	-1 2 1	>14.0 <14.7	> 14.7	-	>14.3 <14.9
$[H_3(MoO_3)C_2]^+$	3 1 2	42.7(1)	42.64(7)	42.99(7)	42.95(9)
$[(OH)_2(MoO_3)_2C_2]^{4-}$	-2 2 2	14.76(9)	14.6(1)	4.94(8)	15.0(1)
$\sigma(\theta_c)$		0.049			
$\sigma(\theta_b)$			0.085		
$\sigma(\theta_{cf})$				0.15	
$\sigma(\theta_{bf})$					0.1141

A continuación, se muestran los resultados expresados según las funciones $\theta_C(pH)$, $\theta_B(pH)$ y $\theta_{Cf}(pH)$, del sistema H^+ -Mo(VI)-arginina obtenidos en (NaCl 1.0 M, 25 °C) para las diferentes relaciones ligando: metal empleadas, $R = 0.8, 1.6$ y 3.2 . Los puntos representan los datos experimentales, y la curva de trazo continuo representa el modelo calculado; suponiendo las especies formadas y constantes de estabilidad reportadas en la **tabla 10**.

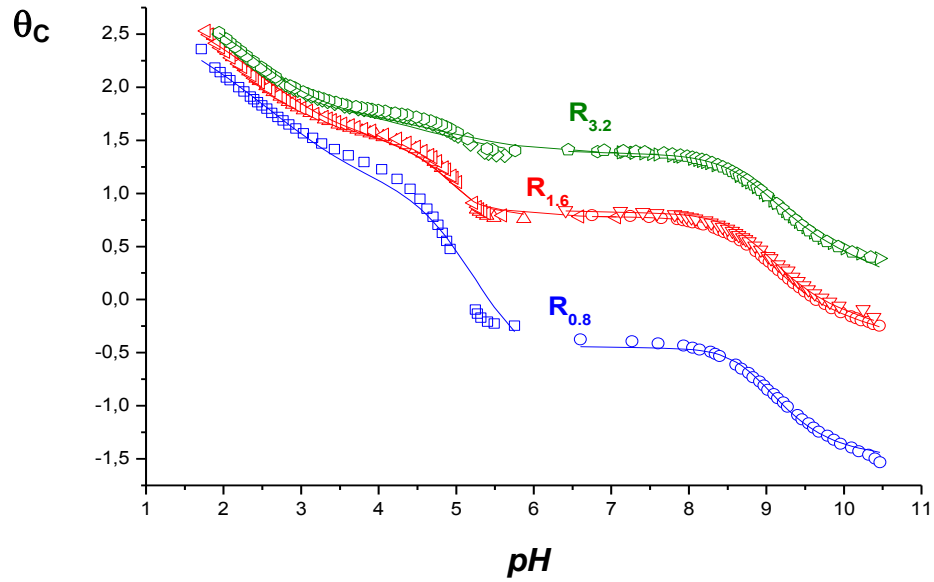


Figura 8. Gráfico de la función $\theta_c(pH)$ para el sistema H^+ -Mo(VI)-arginina $R = 0.8, 1.6$ y 3.2 ($NaCl$ 1.0 M, $25^\circ C$).

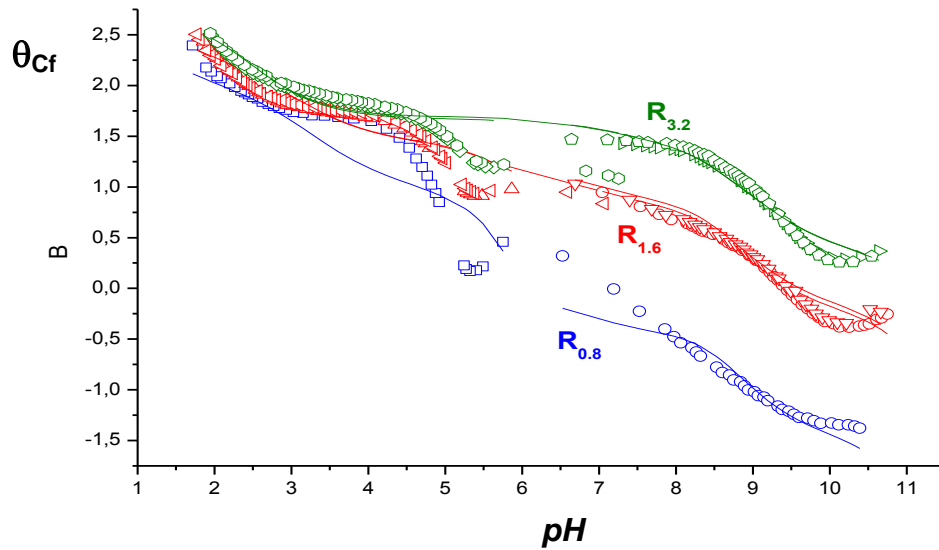


Figura 9. Gráfico de la función $\theta_{cf}(pH)$ para el sistema H^+ -Mo(VI)-arginina $R = 0.8, 1.6$ y 3.2 ($NaCl$ 1.0 M, $25^\circ C$).

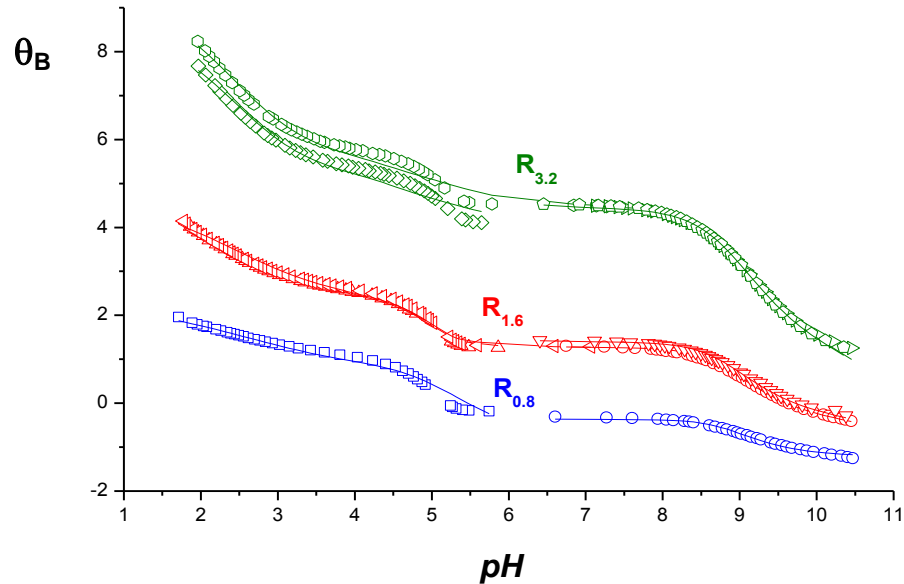


Figura 10. Gráfico de la función $\theta_B(pH)$ para el sistema H^+ -Mo(VI)-arginina $R = 0.8, 1.6$ y 3.2 (NaCl 1.0 M, 25 °C).

Al comparar las **figuras 8** y **9**, se observa un buen ajuste de los datos experimentales con el modelo de especies propuesto (línea de trazo continuo) y una gran similitud entre ambas gráficas. A pH menores a 4, las curvas tienden a superponerse, lo que sugiere que la formación de los complejos en esta zona se hace independiente de la concentración de ligando empleada. En el intervalo $4 \leq pH \leq 10$ las curvas se separan, y en ambas gráficas en una similar proporción, atribuido a los protones involucrados en el medio en las reacciones de formación de los complejos Mo(VI)-arginina.

En el caso de la **figura 10**, donde se minimiza la función $\theta_B(pH)$, se observa también un buen ajuste de los datos experimentales con el modelo de especies

propuesto. La separación entre las curvas es atribuido a los protones involucrados en el medio en las reacciones de formación de los complejos Mo(VI)-arginina y a la dependencia de los mismos al aumentar la relación **R**.

A partir del modelo de especies y sus correspondientes constantes de formación, mostradas en la **tabla 10** fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies, para cada una de las relaciones empleadas en el sistema empleado de H^+ -Mo(VI)-arginina. Cabe señalar, que aunque el modelo propuesto señala la formación de seis complejos, en las gráficas solo se muestran, aquellas especies que contribuyen notoriamente.

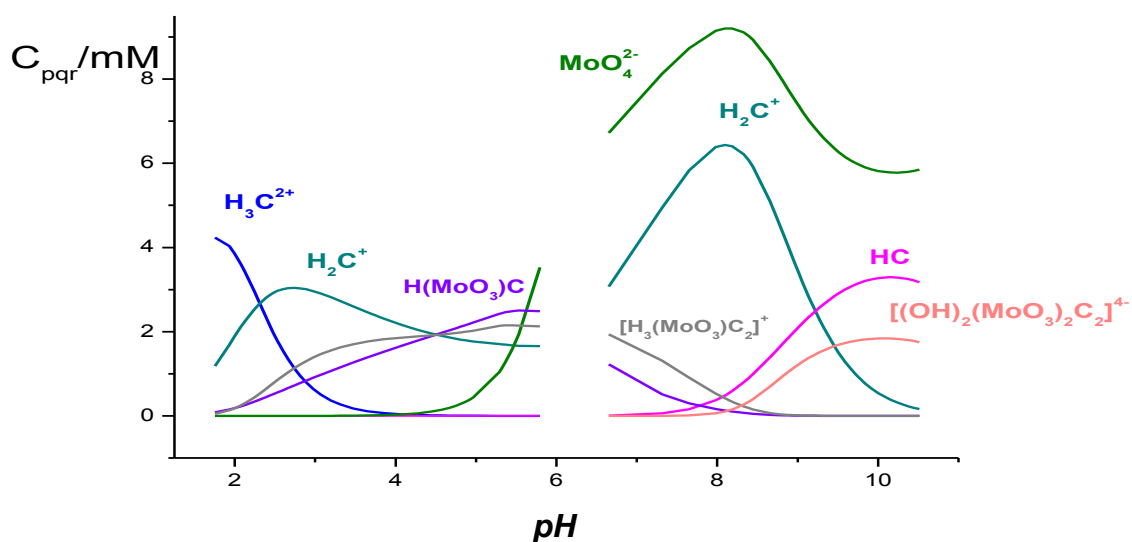


Figura 11. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Mo(VI)-arginina (NaCl 1.0 M, 25°C) para **R** = 0.8.

En la figura anterior, se puede observar la gran concentración de MoO_4^{2-} libre a pH entre 6 y 10. La especie neutra $H(MoO_3)C$ predomina a $pH \geq 5$, y no es muy abundante. Los complejos $[H_3(MoO_3)_2C_2]^+$ y $[(OH)_2(MoO_3)_2C_2]^{4-}$ son poco abundantes y

se forman $pH > 8$. Para esta relación $R = 0.8$ el resto de las especies están presentes en cantidades despreciables. Se observa además grandes cantidades de ligando libre a lo largo de toda la región de pH empleada.

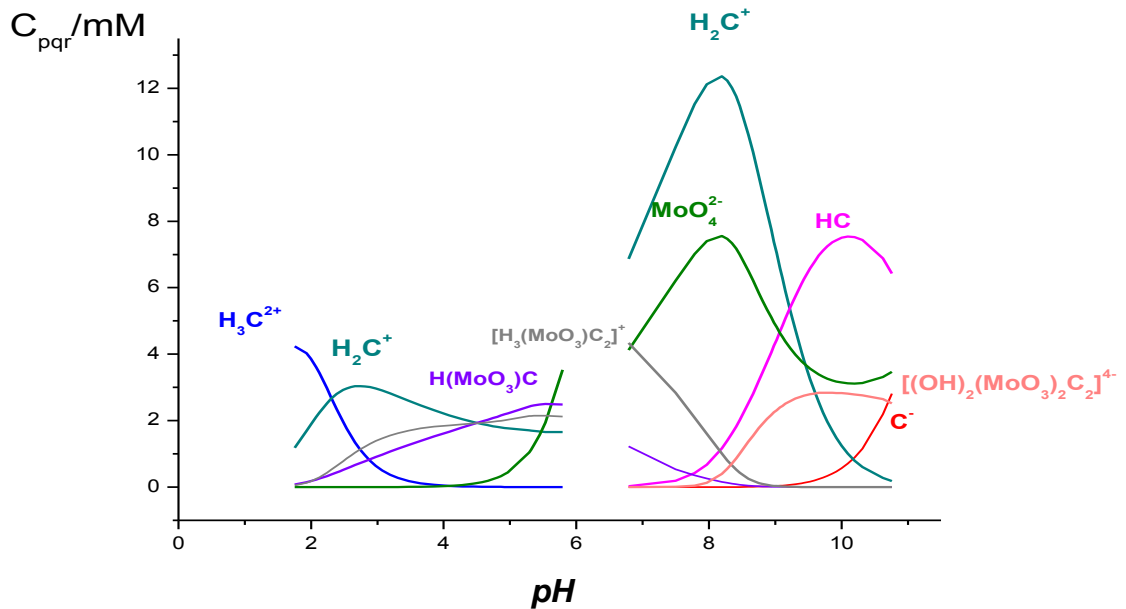


Figura 12. Diagrama de distribución de especies del sistema H⁺-Mo(VI)-arginina (NaCl 1.0 M, 25°C) para $R = 1.6$.

Para el caso de la relación $R = 1.6$ (figura 12) se puede observar como la concentración de MoO_4^{2-} libre disminuye ligeramente, no así para las especies del ligando H_2C^+ y HC , que aumentaron su proporción. Para esta relación se hace importante el ion C^- , a pH muy alcalinos. La concentración del complejo neutro $\text{H}(\text{MoO}_3)\text{C}$ no se ve modificada en esta relación. Para el caso de los complejos $[\text{H}_3(\text{MoO}_3)\text{C}_2]^+$ y $[(\text{OH})_2(\text{MoO}_3)_2\text{C}_2]^{4+}$, éstos se ven favorecidos y aumentaron su proporción ligeramente en esta relación R .

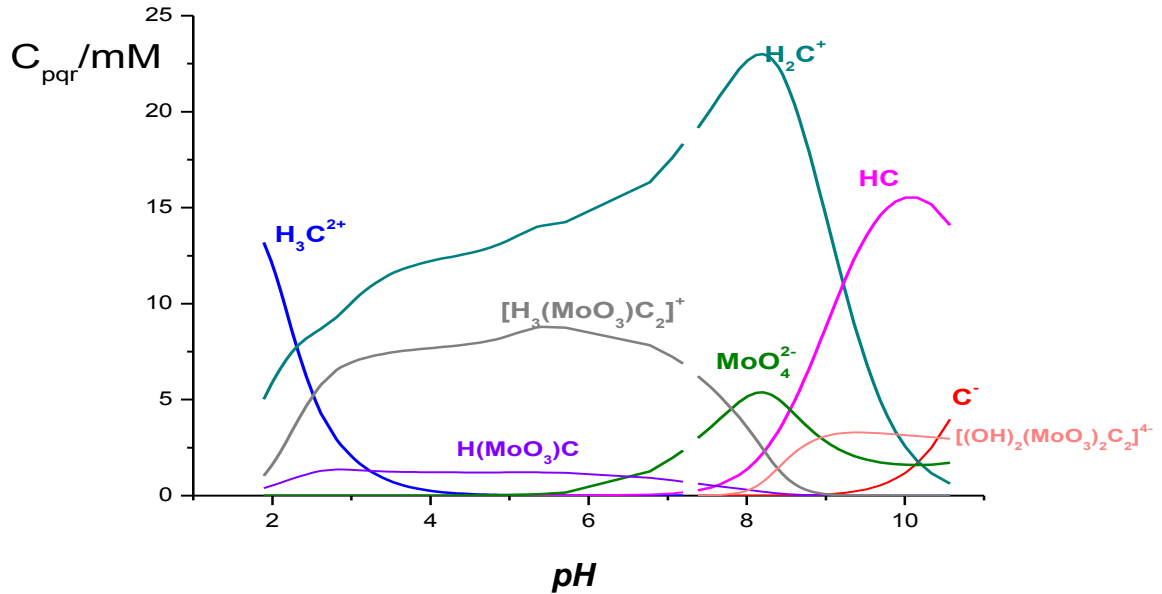


Figura 13. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Mo(VI)-arginina (NaCl 1.0 M, 25°C) para $R = 3.2$.

Finalmente para la relación $R = 3.2$ (**figura 13**), la concentración de MoO_4^{2-} libre disminuyó marcadamente, de forma similar las concentraciones de ligando a lo largo de toda la región de pH empleada. El complejo $[\text{H}_3(\text{MoO}_3)\text{C}_2]^+$ se ve favorecido para esta relación R , al igual que la hidroxoespecie $[(\text{OH})_2(\text{MoO}_3)_2\text{C}_2]^{4-}$, mientras que el complejo neutro $\text{H}(\text{MoO}_3)\text{C}$ disminuyó marcadamente su concentración. El resto de los complejos propuestos ($[\text{H}_2(\text{MoO}_3)\text{C}]^+$, $[(\text{MoO}_3)\text{C}]^-$, $[(\text{OH})(\text{MoO}_3)_2\text{C}]^{2-}$) para este sistema se encuentran en concentraciones casi despreciables.

Seguidamente, las **figuras 14 – 19**, se muestran las estructuras de los complejos formados propuestos en el sistema H^+ - Mo(VI) – arginina en NaCl 0.1 M.

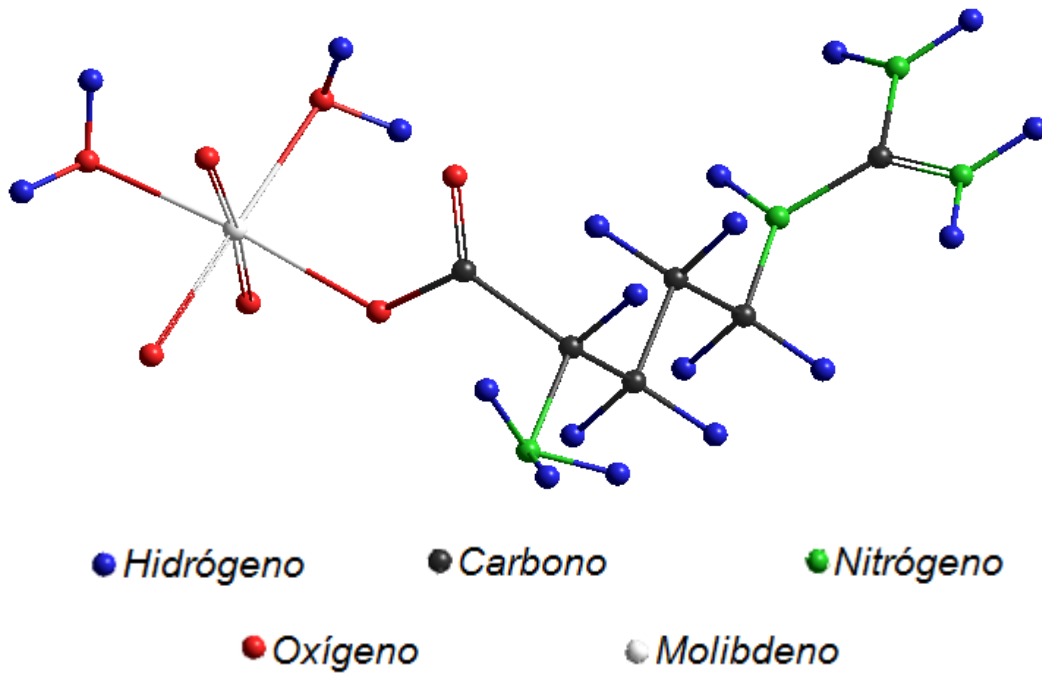


Figura 14. Estructura propuesta para el complejo $[H_2(MoO_3)C]^+$.

En la **figura 14**, se muestra la estructura propuesta para el complejo $[H_2(MoO_3)C]^+$ donde el ligando actúa de forma monodentada, unido al centro metálico a través del átomo de oxígeno del grupo carboxílico. El molibdeno se presenta con una geometría octaédrica, en la cual, tres posiciones son ocupadas por oxígenos unidos mediante enlaces dobles, dos moléculas de agua y la última posición la ocupa el enlace con el oxígeno del ligando. Los dos protones correspondientes a esta especie se sitúan en el grupos amino y guanidino del ligando, los cuales se encuentran protonados.

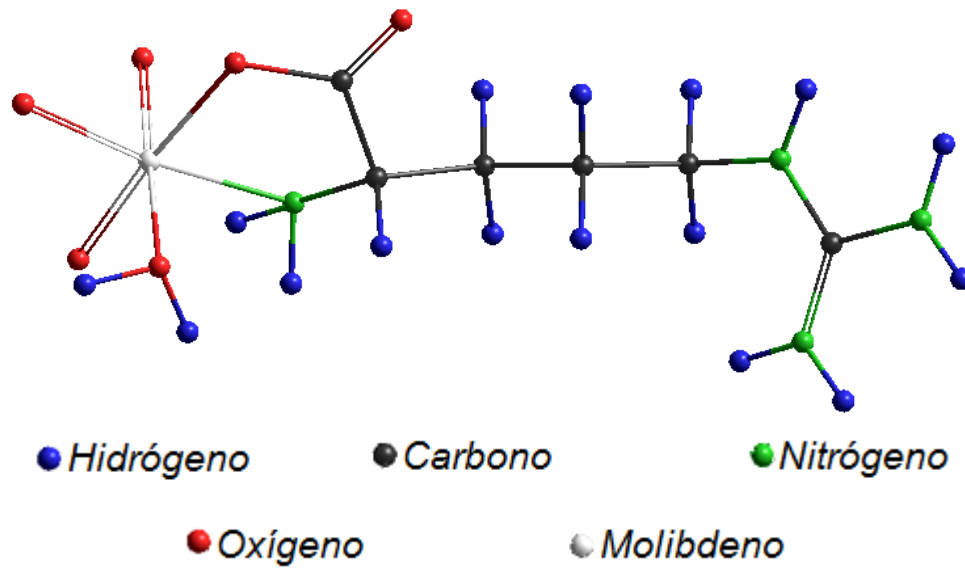


Figura 15. Estructura propuesta del complejo $\text{H}(\text{MoO}_3)\text{C}$.

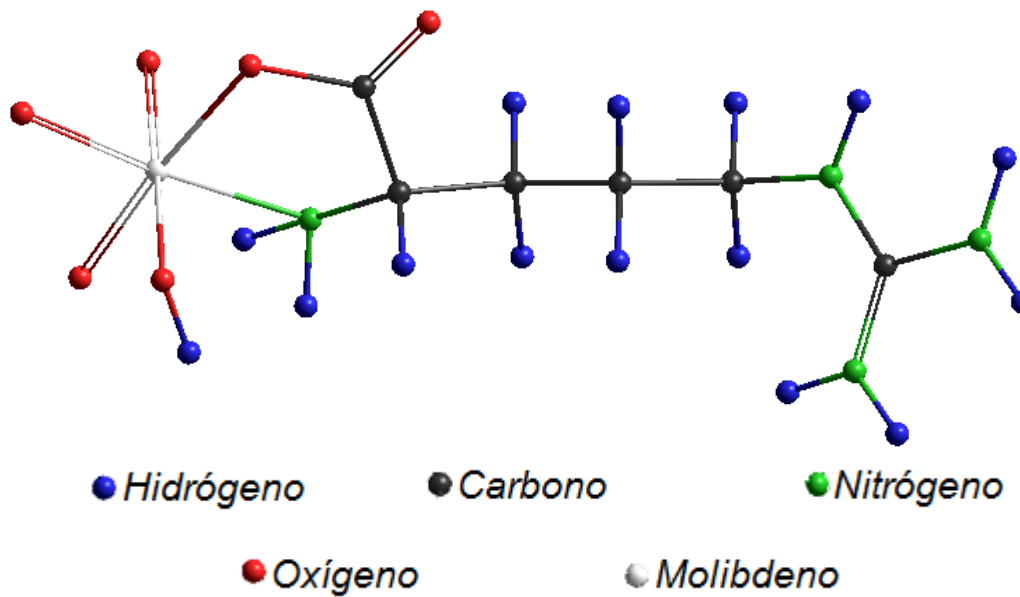


Figura 16. Estructura propuesta del complejo $[(\text{MoO}_3)\text{C}]^-$.

Para el caso de los complejos $\text{H}(\text{MoO}_3)\text{C}$ y $[(\text{MoO}_3)\text{C}]^-$, **figuras 15 y 16** se propone la formación de un complejo quelato de cinco miembros, coordinándose el ligando a través del grupo carboxílico disociado y su grupo amino desprotonado. En el caso del complejo $\text{H}(\text{MoO}_3)\text{C}$, el protón se encuentra sobre el grupo guanidino.

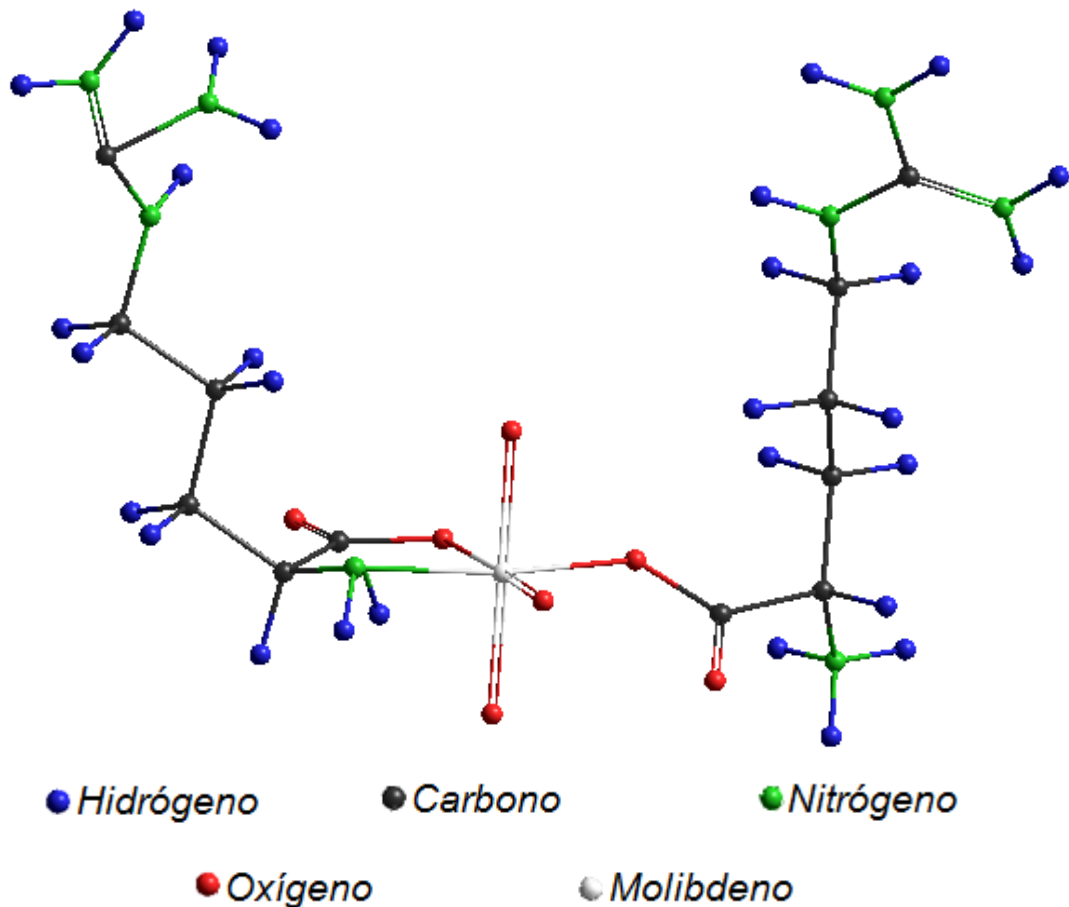


Figura 17. Estructura propuesta del complejo $[\text{H}_3(\text{MoO}_3)\text{C}_2]^+$.

En la figura anterior, (**figura 17**), el centro metálico se encuentra coordinado a dos moléculas de ligando simultáneamente. Para ocupar las tres posiciones disponibles de

coordinación del molibdato, una molécula de ligando interactúa de manera bidentada, mientras que la otra lo hace de forma monodentada. Los protones correspondientes a esta especie se sitúan en los grupos guanidino de ambos ligandos y en el grupo amino del ligando coordinado de manera monodentada.

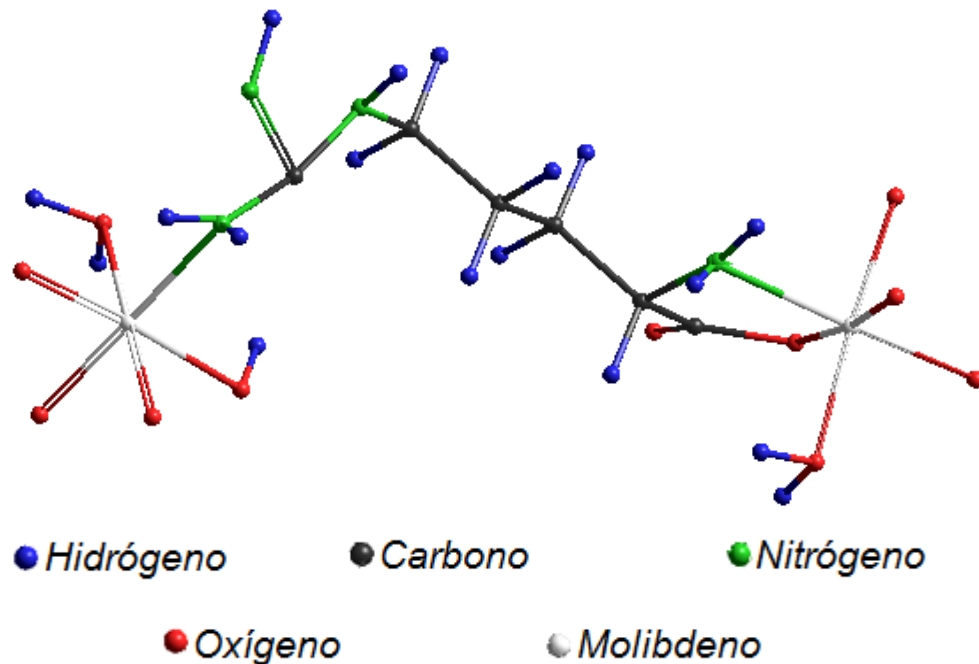


Figura 18. Estructura propuesta del complejo $[(\text{OH})(\text{MoO}_3)_2\text{C}]^{2-}$.

Para el caso del dímero $[(\text{OH})(\text{MoO}_3)_2\text{C}]^{2-}$ (**figura 18**), se puede observar, que ambos centros metálicos están unidos a través de una molécula de ligando. Uno de los extremos del ligando se acompleja de manera bidentada y el otro de manera monodentada, el grupo hidroxilo se encuentra asociado a uno de los centros metálicos.

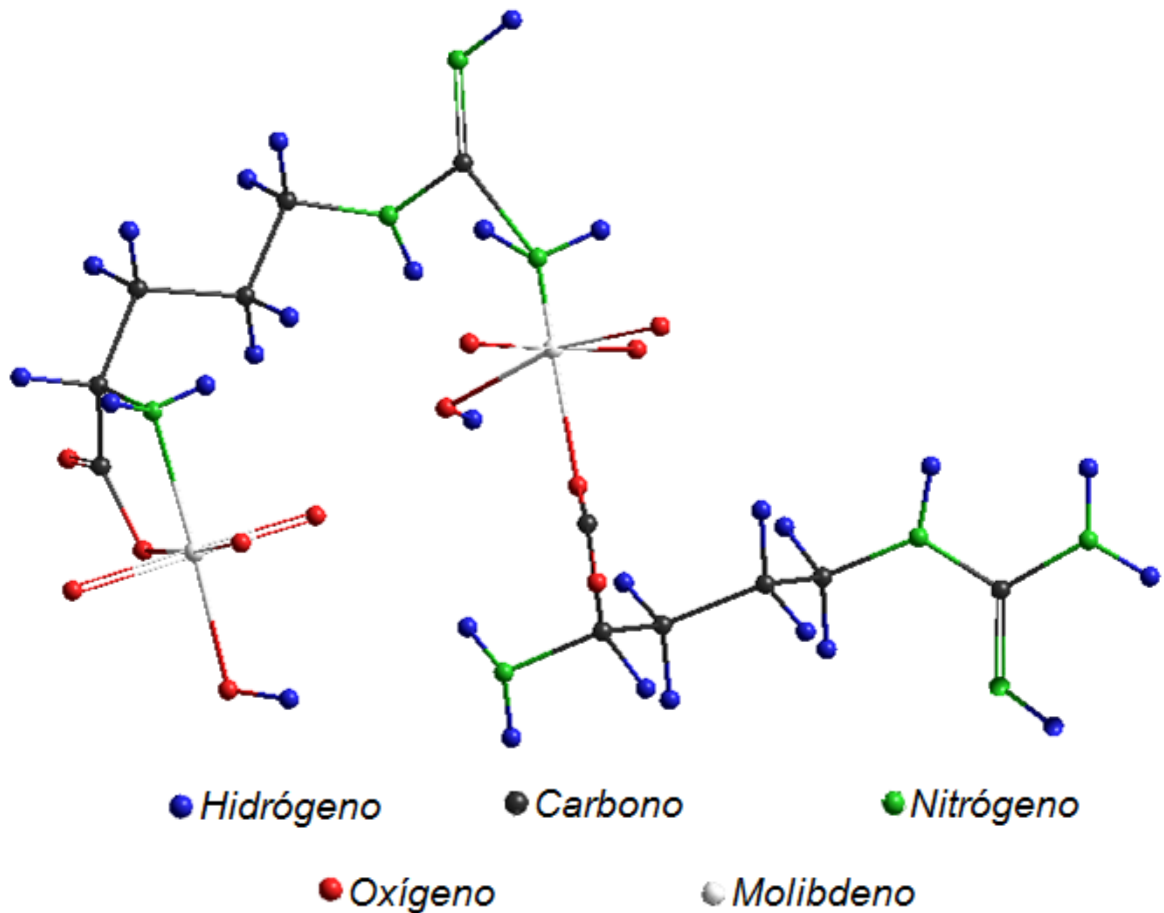


Figura 19. Estructura propuesta del complejo $[(\text{OH})_2(\text{MoO}_3)_2\text{C}_2]^{4-}$.

Finalmente la **figura 19** muestra la estructura propuesta del complejo $[(\text{OH})_2(\text{MoO}_3)_2\text{C}_2]^{4-}$. Al igual que la estructura de la especie $[(\text{OH})(\text{MoO}_3)_2\text{C}]^{2-}$, los centros metálicos están unidos entre sí a través de una molécula de ligando. La otra molécula de ligando presente en el complejo se encuentra enlazada a uno de los centros metálicos de forma monodentada. Los grupos carboxílicos están enlazados, cada uno a un centro metálico.

6. CONCLUSIONES

1. Se determinaron las constantes de protonación del sistema H^+ -arginina, en NaCl 1.0 M a 25 °C, mediante medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$. El análisis de los datos por medio del programa de mínimos cuadrado LETAGROP, arrojó como resultado los siguientes valores de constantes de protonación $\log \beta_{p0r}$ (3σ): 11.12 (3); 20.34 (2) y 22.65 (2).
2. Con los valores de las constantes de protonación fueron calculados los correspondientes valores de pK_a ; $pK_{a1} = 2.31$ (4); $pK_{a2} = 9.22$ (5) y $pK_{a3} = 11.12$ (3). Los valores obtenidos son muy parecidos a los valores reportados en la bibliografía.
3. Se reporta por primera vez los valores de pK_a en NaCl 1.0 M a 25 °C.
4. Se estudió el sistema H^+ - Mo(VI) – arginina mediante medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ en un medio iónico de NaCl 1.0 M a 25°C, utilizando las relaciones ligando-metal $R= 0.8, 1.6$ y 3.2 . El análisis de datos por medio del programa LETAGROP, indicó la presencia de las especies $[H_2(MoO_3)C]^+$, $H(MoO_3)C$, $[(MoO_3)C]^-$, $[(OH)(MoO_3)_2C]^{2-}$, $[H_3(MoO_3)_2C_2]^+$ y $[(OH)_2(MoO_3)_2C_2]^{4-}$; con las siguientes constantes de formación: $\log \beta_{2,1,1} = 23.99(8)$, $19.8 > \log \beta_{1,1,1} > 20.1$, $\log \beta_{0,1,1} = 15.56(4)$, $14.3 > \log \beta_{-1,1,1} > 14.9$, $\log \beta_{3,1,2} = 42.95(9)$ y $\log \beta_{-2,2,2} = 15.0(1)$.
5. Se obtuvo la formación de dos complejos polinucleares, el $[(OH)(MoO_3)_2C]^{2-}$ y $[(OH)_2(MoO_3)_2C_2]^{4-}$.
6. Se observó la formación de complejos que emplean dos moléculas del ligando en una misma estructura. Estos fueron los complejos $[(OH)_2(MoO_3)_2C_2]^{4-}$ y $[H_3(MoO_3)_2C_2]^+$.

7. La formación de los complejos mayoritarios, $[\text{H}_3(\text{MoO}_3)\text{C}]^+$, $[\text{H}(\text{MoO}_3)\text{C}]^-$, $[(\text{OH})_2(\text{MoO}_3)_2\text{C}_2]^{2-}$ del sistema H^+ - Mo(VI) – arginina se encuentra en un rango de pH entre 4 y 10, el resto de las especies de este sistema se hallan en cantidades despreciables.

7. REFERENCIAS

1. Cotton F., Wilkinson G., *Química Inorgánica Avanzada*. 4° ed., p 1017-1062 (1986).
2. Weeks M.E., *Discovery of the elements*, 6° ed., p. 258-264 (1960).
3. Klein C., Hurlbut C.S., *Manual de Mineralogía*, vol. 2. 4° ed. Editorial Reverté S. A., p. 47 (1997)
4. Minerale de Colección S.L. Tienda de minerales, Molibdenita. (consultado el 20 de diciembre del 2014, disponible en: <http://www.mineral-s.com/molibdenita.html>)
5. Haynes W. M., *Handbook of Chemistry and Physics*. 95° ed. p. 4-22 (2014-2015)
6. Bailar J., H.J., Trotman-Dickenson A., *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Editorial Board, 1^{era} Edición. vol, 3,(1973).
7. Mulder E. G., *Importance of Molybdenum in the Nitrogen Metabolism of Microorganisms and Higher Plants*, Plant Soil I, No 1. p. 94-119 (1948).
8. Rajagopalan K., *MOLYBDENUM: An Essential Trace Element in Human Nutrition*, Ann. Rev. Nutr., vol. 8, p. 401-427 (1988).
9. Richens D., *Structural Elucidation of Oligomeric Aqua-molybdenum Cations in Solution by ¹⁷O NMR*, Inorganica Chim. Acta, vol. 132, p. 85-89 (1987).
10. Améstica L., Quijada R., Villaseca D., *Propiedades y aplicaciones del Mo en el mercado*, Código 208-7374, INNOVA CHILE, Abril (2010).

11. Kaiser B., Gridley K., Ngaire B., Phillips T., Tyerman S., The Role of Molybdenum in Agrucultural Plant Production, *Ann. Bot.*, vol. 96, p. 745-754 (2005).
12. Vyskočil A., Viau C., *Assessment of Molybdenum Toxicity in Humans*, *J. Appl. Toxicol.*, 19, p. 185-192 (1999).
13. Meza N., *Estudio de la formación de complejos de molibdeno (VI) con ácido glutámico*. TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2012).
14. Coughlan M., *Molybdenum and Molybdenum-Containing Enzymes*, Pergamon Press, p. 13 (1980).
15. Greenwood N., Earnshaw A., *Chemistry of the Elements*, 2° ed., p. 1023-1024 (1997).
16. Rollinson C., *The Chemistry of Chromium, Molybdenum and Tungsten*, in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, editors Bailar J., Emeléus H., Sir Nyholm R, Trotman-Dickenson A., 1°ed., p. 738-741.
17. D'Ascoli A., *Aportación al Estudio de los Complejos de Molibdeno (VI) y Algunos Acidos Aminopolicarboxílicos*, TD, CES, Postgrado en Química, Facultad de Ciencias, UCV, 5 (2002).
18. Gutiérrez E., *Química*, p. 464-465 (1985).
19. Wade L. C., *Química Orgánica*, 5° ed., p. 1115, 1120 (2004).
20. David L., Cox N.M., *Lehninger Principles of Biochesmistry*, 4° ed., p. 78-80(2004).

21. Wu G., *Aminoacids: Biochemistry and nutrition*, Taylor & Francis Group, p. 2, 19, 23, 27, 73-74, 351(2013).
22. Yamauchi O., Odani A., *Critical Evaluation of the Stability Constants of Metal Complexes of Amino Acids With Charged Side Chains – Part I: Positively Charged Side Chains*, *Pure & Appl. Chem.*, vol. 68, No 2, p. 469-496 (1996).
23. Birch T., Harris L., *A Redetermination of the Titration Dissociation Constants of Arginine and Histidine with a Demonstration of the Zwitterion Constitution of these Molecules*, *Biochem. J.*, vol. 24, issue 2, p. 564-575 (1930).
24. Noszál B., Kassai-Tánczos R., *Microscopic Acid-Base Equilibria of Arginine*, *Talanta*, vol. 38, No. 12, p. 1439-1444 (1991).
25. Tomlinson C., Raffi M., Ball R., Pencharz B., *Arginine can Be Synthesized from Enteral Proline in Healthy Adult Humans*, *J. Nutr.*, Vol. 141, No. 8, p. 1432-1436.
26. Das D., *Biochemistry*, Academic Publishers, 2° ed., p-474 (1980).
27. Clarke E., Martell A., *Metal Chelates of Arginine and Related Ligands*, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 32, p. 911-926 (1970).
28. Costanzo L., Flores L., Christianson D., *Stereochemistry of Guanidine-Metal Interactions: Implications for L-Arginine-Metal Interactions in Protein Structure and Function*, *Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics*, vol. 65, p. 637-642 (2006).
29. Ratilla E., Scott B., Moxness M., Kostič N., *Terminal and New Bridging Coordination of Methylguanidine, Arginine, and Canavanine to Platinum (II). The*

First Crystallographic Study of Bonding between a Transition Metal and a Guanidine Ligand, Inorg. Chem. vol. 29, p. 918-926 (1990).

30. 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).
31. Caballero D. J., *Estudio de la formación de complejos de molibdeno (VI) con ácido aspártico*. TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2012).
32. Montilla C. J., *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).
33. Cristen H., *Fundamentos de la Química General e Inorgánica*, Editorial Reverté S. A., p. 698 (1986).
34. Valcárcel C. M., Gómez H.A., *Técnicas analíticas de separación*, Editorial Reverté S. A., p. 25 (1988).
35. Basolo F., Johnson R., *Química de los Compuestos de Coordinación*, Editorial Reverté S. A., p. 118, 123 (1980).
36. Atkins P. W., Jones L., *Principios de Química: Los caminos del descubrimiento*, 3° ed., p. 331 (2006).
37. Harris D. C., *Análisis Químico Cuantitativo*, 3° ed., Editorial Reverté S. A., p. 153, 315 (2003).

38. Sillén L. G., *Master Variables and Activity Scales in Equilibrium Concepts in Natural Water Systems*, W. Stumm, Chapter 3, p. 47 (1967).
39. Ingri N., Brito F., *Equilibrium Studies of Polyanions. VI. Polyvanadates in Alkaline Na(Cl) Medium*, Acta. Chem. Scand., Vol. 13, No. 10, p.1971-1996 (1959).
40. Leiva N., *Estudio de la formación de los complejos de vanadio (V) con aminoácidos. Sistema H^+ - VO_2^+ -Leucina (KCl 3.0M, 25°C)*. TEG, Esc. de Química, ac. de Ciencias, UCV (2010).
41. Basolo R., R. Johnson, *Química de los Compuestos de Coordinación*, Editorial Reverté (1976).
42. Sillén L.G., *Acta, Chem. Scand.*, 16, 159 (1962). N. Ingrid, L.G. Sillén , *Arkiv Kemi*, 23, 47 (1964).
43. Sillén L.G., B. Warqvist, *Arkiv Kemi*, p. 31, 315, 341, 353, 365 ,377.(1968).
44. Sabattini A., A. Vacca, P. Gans, *Talanta*. 21, 53 (1974).
45. Araujo M., *Contribución al estudio de Complejos de Vanadio y Aminoácidos en Solución Acuosa*, Trabajo de Ascenso a la categoría de Profesor Titular, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2007).
46. Nernst H., *Annalen der Physik und Chemie* N. F. 31, 760 – 789 (1887).

47. Brito F., M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, P. Gili, S. Domínguez, E. Chinae, R. Hernández-Molina, M.T. Armas, and E. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58:6,501-512 (2005).
48. Goncalves J. M., *Termodinámica del Sistema Vanadio (IV) -acetilacetona (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG., Fac. de Ciencias, Esc. Química UCV (1973).
49. Sayce I.G., *Talanta*, 15, 1397 (1968).
50. Clavijo D. A., *Fundamentos de Química analítica. Equilibrio iónico y análisis químico*, 1° ed., p. 173-174 (2002).
51. Fassbender H. W., Bornemisza E., *Química de los Suelos con énfasis en suelos de América Latina*, 2° ed., p. 175 (1975).
52. Gallego P. A., Garcinuño M. R., Morcillo O. M., *Experimentación en Química Analítica*, UNED. Universidad Nacional de educación a distancia, p. 95 (2012).
53. Pickering W. F., *Química Analítica Moderna*, Editorial Reverté S. A., p. 503 (1980).
54. Perez S. A., *Estudio de Formación de Complejos Ternarios de Niquel (II)-Acido Picolínico con algunos Bioligandos*, TEG, Coordinación de Licenciatura de Química, USB (2012).
55. Peña M., *Estudio de los Complejos de Vanadio (V) y el Ácido Aspártico por medio de Medidas de Fuerzas Electromotrices (25°C, KCl 3,0M)*, TEG, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2009).

56. Brito F., Goncalves J., Proyecto N° S1-1228, CONICIT, Caracas - Venezuela (1981). F. Brito, A. Mederos. Turbo Pascal 4.01 and 7 versions of Letagrop, Projects 14/02.06.87, 27/08.03.90 and 93-032, Education Council, Canary Islands Government, Spain (1987–93).
57. Sillen L.G., Warqvist B., Arnek R., Wahlberg O., Brauner P., Whiteker R., *ArkivKemi.*, 31, 315, 341, 353, 365 and 377 (1968).
58. Martínez J. D., “*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).