

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



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

Estudios de formación de complejos ternarios entre el sistema V(III)-ácido dipicolínico y los aminoácidos serina, treonina, metionina y fenilalanina, mediante medidas de fem (H) (KCl 3,0 M, 25°C).

Trabajo Especial de Grado presentado ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela, por la Br. María A. Moreno P. para optar al título de Licenciado en Química.

Caracas, Marzo de 2014.

Yo, Dr. José Daniel Martínez, Profesor e Investigador Asistente del Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela y el Dr. Vito R. Lubes Profesor e Investigador Titular del Laboratorio de Equilibrios en Solución de la Universidad Simón Bolívar.

Certificamos que el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

Estudios de formación de complejos ternarios entre el sistema V (III)-ácido dipicolínico y los aminoácidos serina, treonina, metionina y fenilalanina, mediante medidas de f_{em} (H) (KCl 3,0 M, 25°C).

presentado por la Br. María Alexmir Moreno Perdomo, C.I. 19.254.911; cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento vigente de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.



Dr. José Daniel Martínez
(Tutor)



Dr. Vito R. Lubes
(Tutor)

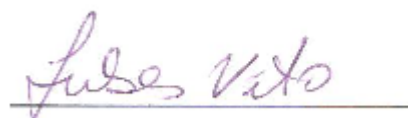
Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado:

Estudios de formación de complejos ternarios entre el sistema V (III)-ácido dipicolínico y los aminoácidos serina, treonina, metionina y fenilalanina, mediante medidas de fem (H) (KCl 3,0 M, 25°C).

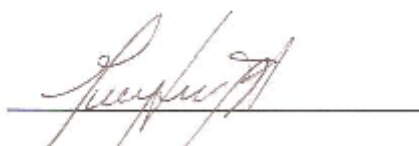
presentado por la Br. María Alexmir Moreno Perdomo, C.I. 19.254.911, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento vigente de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.



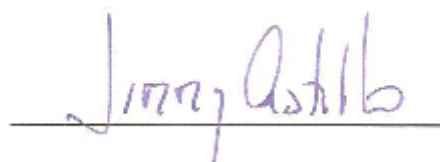
Dr. José Daniel Martínez
(Tutor)



Dr. Vito R. Lubes
(Tutor)



Dr. Mary Lorena Araujo
(Jurado)



Dr. Jimmy Castillo
(Jurado)

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a Dios por darme la fuerza para llevar a cabo este paso tan importante en mi vida.

A mi amada Universidad, que más que una institución se convirtió en un hogar, de allí me llevo conocimientos, experiencias y un sueño que ahora se materializa. También a todos los profesores que integran esta casa de estudio, por brindarme las herramientas para lograr convertirme en una profesional.

A mis tutores, José Daniel Martínez y Vito Lubes, por permitirme realizar este proyecto junto a ustedes, por toda su ayuda incondicional, dedicación y amistad. Mil gracias!

A mi querida madre, por ser fuente de inspiración y estar allí en todo momento, por enseñarme a no rendirme y ser perseverante cuando se requiere serlo. Sin tu ayuda no lo hubiese logrado. Gracias mamá!

A los cuatro hombres de la casa, a mi padre por sacarme siempre una sonrisa con su humor, a mis hermanos Alexander, José David y José Augusto, cada uno es especial a su manera y estoy muy feliz de tenerlos en mi vida, los quiero mucho.

A mi novio Andreas Lutz, por aparecer en mi camino en el momento indicado, por su ayuda incondicional, por sus consejos, por aguantarme y escucharme en los momentos difíciles. Gracias por todo mi vida!

Por último a mis amigos, Meira Ballesteros, Erika Roque, Luis de Freitas, Reine Mendoza, Víctor Fernandes, Brian León, Yurexi Mata, Vicmary Vargas, Ana Estebes, Williams Sanoja y Nuraima Meza que estuvieron conmigo compartiendo tantas experiencias, desveladas y triunfos. Gracias por su amistad.

Se estudiaron los sistemas H^+ -ácido dipicolínico(H_2C), H^+ -serina(HL), H^+ -treonina(HL), H^+ -metionina(HL) y H^+ -fenilalanina(HL), en KCl 3,0M a 25°C y se determinaron sus respectivas constantes de acidez mediante medidas de *fem* (H), las cuales se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 1. Valores de $\log \beta_{p0r0}$, $\log \beta_{p00s}$ y pK_{a_i} para los sistemas H^+ - H_2C (ácido dipicolínico) y H^+ -HL (serina, treonina, metionina y fenilalanina) en KCl 3,0 M a 25°C.

Equilibrio	Ácido dipicolínico (H_2C) $\log \beta_{p0r0}$	Serina (HL) $\log \beta_{p00s}$	Treonina (HL) $\log \beta_{p00s}$	Metionina (HL) $\log \beta_{p00s}$	Fenilalanina (HL) $\log \beta_{p00s}$
$H_2C \rightleftharpoons HC^- + H^+$	-1,87(3)				
$H_2C \rightleftharpoons C^{2-} + 2H^+$	-6,62(4)				
$HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$		2,29(2)	2,40(2)	2,40(2)	2,65(3)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$		-8,76(2)	-8,85(2)	-8,99(2)	-9,24(3)
Dispersion (σ)	0,017	0,013	0,015	0,013	0,014
pK_{a_i}					
pK_{a_1}	1,87(3)	2,29(2)	2,40(2)	2,40(2)	2,65(3)
pK_{a_2}	4,75(4)	8,76(2)	8,85(2)	8,99(2)	9,24(3)

Valores entre paréntesis representan las desviaciones estándar [$3\sigma(\log\beta)$] en la última cifra decimal

De igual manera, se estudiaron los sistemas H^+ -V(III)-ácido dipicolínico(H_2C) con cada uno de los ligandos de tipo aminoácido (serina, treonina, metionina y fenilalanina) mediante medidas *fem* (H) en KCl 3,0M a 25°C para determinar las constantes de formación de los complejos ternarios.

El análisis de los datos fue realizado empleando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizado LETAGROP, tomando en consideración los productos de hidrólisis del ión V(III), las constantes de acidez de los ligandos empleados y las constantes de formación de los complejos binarios. La **tabla 2**

contiene los valores de las constantes de formación de las especies formadas:

Tabla 2: Constantes de equilibrio ($\log \beta_{pqrs}$) del sistema ternario V(III)–H₂C–HL (H₂C=ácido dipicolínico, HL=aminoácidos) en KCl 3,0 M a 25°C.

Especies	$\log \beta_{pqrs}$			
	Serina (HL)	Treonina (HL)	Metionina (HL)	Fenilalanina (HL)
[VC(HL)] ⁺	8,61(8)	8,66(4)	8,65(5)	8,72(6)
VCL	5,2(1)	5,55(4)	5,10(6)	5,47(7)
[VCL(OH)] ⁻	0,3(1)	0,83(6)	0,28(8)	1,07(7)
[VCL(OH) ₂] ⁻²	-7,1 < -6,7*		-6,8 < -6,2*	-5,8(2)
Dispersion (σ)	0,087	0,048	0,062	0,071

Valores entre paréntesis representan las desviaciones estándar [$3\sigma(\log\beta)$] en la última cifra decimal

* Constante determinada con $(100 (3\sigma)/\beta_{pqrs}) > 20\%$

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Compuestos de coordinación	3
1.2. Generalidades del Vanadio	5
1.3. Química del Vanadio (III)	8
1.4. Características espectroscópicas del Vanadio(III)	11
1.4.1. Bandas de transición d – d en compuestos heptacoordinados	13
1.5. Química de los ligandos	15
1.5.1. Aminoácidos	15
1.5.1.1. Serina	18
1.5.1.2. Treonina	21
1.5.1.3. Metionina	23
1.5.1.4. Fenilalanina	26
1.5.2. Ácidos carboxílicos	29
1.5.2.1. Ácido dipicolínico	31
1.6. Antecedentes bibliográficos de los diferentes sistemas binarios en estudio	33
1.6.1. Sistema $H^+ - V(III) - \text{ácido dipicolínico}$	33
1.6.2. Sistemas $H^+ - V(III) - \text{serina}$; $H^+ - V(III) - \text{treonina}$ y $H^+ - V(III) - \text{metionina}$	34
1.6.3. Sistema $H^+ - V(III) - \text{fenilalanina}$	35
1.7. Antecedentes bibliográficos de los diferentes sistemas ternarios en estudio	36
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	37
2.1. Ley de acción de masas	38
2.2. Escala de actividades y constantes de estabilidad	39
3. OBJETIVOS	42
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	44
4.1. Reactivos	45
4.2. Disoluciones	45
4.3. Instrumento de medida	46
4.4. Medidas de fem (H)	47
4.5. Procedimiento de medida	48
4.6. Análisis de datos	49
4.7. Medidas espectrofotométricas UV – visible	50

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.....	51
6. CONCLUSIONES.....	94
7. BIBLIOGRAFÍA.....	93

h, b, hc, hl	Concentraciones en equilibrio de H^+ , V^{3+} , H_2C , HL
H_2C	Ácido dipicolínico
HL	Aminoácidos: serina, treonina, metionina y fenilalanina
β_{pqrs}	Constante de equilibrio para un complejo (p,q,r,s)
C_{pqrs}	Concentración en equilibrio de un complejo (p,q,r,s)
fem (H)	Medidas de fuerzas electromotrices (EV)
E	Potencial (mV), pila REF // S / EV
E_0	Potencial estándar (mV), pila REF // S / EV
EV	Electrodo de vidrio, pila REF // S / EV
(H)	Disolución madre de ácido fuerte (K, H)Cl 3,0 M
(mi)	Medio iónico KCl 3,0 M
(OH)	Disolución madre de base fuerte K(Cl,OH) 3,0 M
j	Parámetro relacionado con el potencial de difusión en la unión líquida //, pila REF // S / EV
M	moles/L
Ns	Nº de experimentos
Np	Nº de puntos en un experimento
Nk	Nº de complejos
pH	$-\log h$
REF	Semipila de referencia, pila REF // S / EV
S	Disolución problema en el reactor, pila REF // S / EV
T	Disolución titulante
U	Suma de mínimos cuadrados
Z_B	Número medio de moles de H^+ disociados / mol de V(III)
Z_C ó Z_L	Número medio de moles de H^+ disociados / mol de HC ó HL

1. INTRODUCCIÓN

El vanadio es considerado un elemento traza, que puede ser beneficioso y posiblemente esencial en humanos, pero sin lugar a duda esencial para la vida de algunos organismos.¹

Aun cuando, altas concentraciones de vanadio han sido encontradas frecuentemente en varios tejidos de organismos vivos, son pocos los organismos animales que se conocen por acumular vanadio. Sin embargo, organismos como el gusano ventilador de la clase *polychaeta* contiene altos niveles de vanadio, al igual que el hongo *genus amavadina*.² Se han reportado también altos niveles de este metal en ascidias (*Pseudopotamilla accelata*), descubierto por el alemán M. Henze en 1911 y es hasta ahora el segundo tunicado con mayor acumulación de vanadio (III) en el reino animal. El vanadio también está presente en algunas algas y líquenes.^{1,3}

Si bien muchos químicos al igual que biólogos, han realizado grandes esfuerzos para revelar el papel del vanadio en las ascidias, la función fisiológica aún permanece confusa e incierta. Generalmente, se busca preparar modelos de compuestos que imiten la estructura de los complejos metálicos en el sistema biológico, para así determinar las propiedades químicas que permitan conocer la relación estructura-función de dichos compuestos en organismos vivos.²

Los recientes estudios desarrollados acerca de la química de coordinación del vanadio han revelado un alto potencial como agentes farmacéuticos. Entre las propiedades bioquímicas más comunes que soportan el estudio de la química de coordinación del vanadio se encuentran la inhibición enzimática del metabolismo de ATPasa, la estimulación de fosfomutatasas e isomerazas, se determinó que es un cofactor requerido para cierto número de haloperoxidasas, regula anomalías de la tiroides, muestra actividad insulino mimética y anticarcinogénica, manifestando en algunos casos una capacidad preventiva y terapéutica sobre la malignidad de ciertas líneas de células tumorales, entre otras.⁴

En la mayoría de los casos, la función biológica de los compuestos viene regulada por la geometría y la estereoquímica de coordinación.⁵

En este trabajo se plantea el estudio de formación de diferentes complejos de vanadio (III). La necesidad de estudiar la química de coordinación de este metal, específicamente en el estado de oxidación trivalente, surge debido a que pese a su importancia, no ha sido considerablemente desarrollada por su inestabilidad electrónica, puesto a que se oxida fácilmente a mayores estados de oxidación.^{6,7}

En el entorno biológico existe gran variedad de ligandos capaces de coordinarse al vanadio, entre los cuales se encuentran aminoácidos, proteínas, nucleótidos y componentes de bajo peso molecular del plasma sanguíneo^{8,9}. Serán objeto de análisis en el presente trabajo los aminoácidos, serina, treonina, metionina y fenilalanina. En función de lo descrito anteriormente, se plantea la realización del estudio de formación de los complejos ternarios de V(III), a partir de los complejos binarios V(III)-ácido dipicolínico y la interacción con los aminoácidos serina, treonina, metionina y fenilalanina.

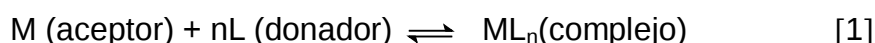
Ahora bien, con el propósito de respaldar el entendimiento de este trabajo, resulta necesario conocer un poco sobre la química de coordinación del vanadio y de los ligandos que intervienen en cada sistema de estudio. Por lo que tenemos que tener en cuenta ciertos aspectos asociados a la química inorgánica.

1.1. Compuestos de coordinación

Los compuestos llamados compuestos de coordinación, complejos metálicos o simplemente complejos, se trata de estructuras que contienen un átomo o ión central que generalmente es un metal, rodeado por un grupo de iones o moléculas.¹⁰ Las moléculas o iones que rodean el ión metálico en un complejo se conocen como

agentes acomplejantes o ligandos (de la palabra latina *ligare* que significa “unir”).¹¹ Estos grupos, están directamente enlazados al átomo central mediante un enlace covalente coordinado dativo y están situados en la esfera de coordinación del metal.¹²

En el enlace que se forma en el complejo, el ión metálico actúa como aceptor de pares de electrones, debido a que posee orbitales de valencia vacíos, lo anterior ocurre particularmente en los iones de metales de transición, ahora bien, el ligando actúa donando los pares de electrones no compartidos que posee, estableciendo así el enlace.¹²



El complejo tiende a mantener su identidad aún en solución, pero en este caso puede haber disociación parcial. La carga eléctrica del complejo depende de las cargas del átomo central y de los iones y moléculas que lo rodean y puede resultar un catión, un anión o neutro.¹⁰

Frecuentemente, la formación de complejos metálicos está acompañada de llamativos cambios de color.¹⁰ El color es una propiedad distintiva de los compuestos de coordinación de los metales de transición. En disolución, el color se debe a la asociación de las moléculas del disolvente con el metal, como ligandos, y no al catión metálico propiamente dicho.¹³

La gran facilidad con la que los metales de transición forman complejos se debe a que éstos pueden alojar electrones en orbitales *s*, *p* y *d*. Además los metales de transición presentan gran variedad de estados de oxidación, los cuales pueden ser estabilizados por diversos tipos de ligandos, y la estabilización por parte de estos ligandos es dependiente de su naturaleza.¹⁴

La cantidad de ligandos aceptada por el ión central depende del número de coordinación y de la estructura electrónica.¹⁵

1.2. Generalidades del Vanadio

El vanadio, cuyo símbolo químico es la letra **V**, es un metal dúctil, suave, blando, de color gris y muy poco abundante; corresponde al número atómico 23 situado en el grupo 5, periodo 4 de la tabla periódica de los elementos. Su configuración electrónica es $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$ y tiene un peso atómico de 50,9415.¹⁶

Es considerado un mineral de transición maleable y eléctricamente conductor. Tiene una gravedad específica de 6,11 y una densidad de 6 gramos por centímetro cúbico. Está clasificado con un 7 en la escala de dureza de los minerales de Mohs.¹⁷

El elemento fue descubierto en México por el profesor de Mineralogía Andrés Manuel del Río, nacido en Madrid en 1764.¹⁸

Del Río, realizó su descubrimiento en el año 1801, al analizar un mineral de plomo pardo de Zimapán, encontrando de esta forma el nuevo elemento metálico que primeramente llamó “Pancromo” por la gran variedad de colores que presentaban sus óxidos, disoluciones y precipitados, nombre que posteriormente cambió por el “Eritronio” porque sus sales se coloreaban de rojo escarlata al calentar con los ácidos, propiedad que no presentaba ninguna otra sal metálica. Collier-Desotils analizó posteriormente este elemento descubierto, y declaró que el pretendido nuevo metal no era más que cromo. Del Río, seducido por una autoridad científica tan respetable, creyó efectivamente haberse equivocado, y el nuevo metal permaneció desconocido hasta que treinta años más tarde, el químico sueco Nils Sefström encontró este elemento al que dio el nombre de Vanadio en honor a la diosa Vanadis de la mitología escandinava.^{18,19}

El vanadio está presente en la naturaleza en una proporción aproximada del 0,02%. Está muy distribuido y rara vez se acumula en forma de yacimientos, sus minerales más importantes son la patronita (V_2S_5) sulfuro de vanadio, la vanadita $[Pb_5(VO_4)_2Cl]$ clorovanadato de plomo y la carnotita $[K(UO_2)VO_4 \cdot \frac{3}{2}H_2O]$ uranovanadato potásico, que es un mineral radioactivo. Está también muy difundido en ciertos petróleos, especialmente en los de Venezuela y Canadá y se pueden separar de los mismos como porfirinas de oxovanadio (IV).²⁰

Se ha demostrado que en el organismo humano, el vanadio actúa como catalizador en la reducción de nitrógeno. Se estima el consumo de unos 10 a 30 $\mu g/día$ y es obtenido a partir de carnes, leguminosas, cereales, hígado, pescado, espinacas, ostras, etc.²¹

El vanadio y sus compuestos tienen una gran importancia técnica y está presente en una multitud de productos industriales. Se utiliza en la fabricación de ferrovanadios, aceros resistentes al choque, en los de corte rápido y en los que tengan que soportar elevadas presiones.¹⁸

Algunos compuestos de vanadio, como el pentóxido, o el vanadato de plata, se emplean como catalizadores en industrias diversas (de ácido sulfúrico, hidratación del acetileno, entre otros).¹⁸

Sales de vanadio se emplean como secantes en pinturas de aceites, en la industria del caucho, como mordientes en tintorería, para la fabricación del vidrio amarillo y para colorear productos cerámicos. También se usan en la preparación de insecticidas, fungicidas y medicamentos. Como reactivos de laboratorio se usan principalmente los vanadatos sódico, amónico y el sulfato de vanadilo.¹⁸

La concentración de vanadio en los petróleos del mundo es muy variable y depende del lugar de origen. Gran parte de la producción de vanadio en el mundo proviene de la magnetita. El vanadio es extraído principalmente de Sudáfrica, el

noroeste de China, y el este de Rusia. En el año 2007 estos tres países habían extraído más del 95% de las 58.600 toneladas de vanadio producido. Sin embargo, los petróleos de América son los que contienen más vanadio, en crudos provenientes de Venezuela las concentraciones van de 282 a 1180 $\mu\text{g/g}$, en la variedad atabasca de Canadá y la maya de México el contenido es de 640 y 243 $\mu\text{g/g}$, respectivamente.^{22,23}

Existe en disolución acuosa un amplio intervalo de estados de oxidación para el vanadio, entre ellos destacan: +2, +3, +4, +5.²⁴ Los estados de oxidación +5 (ión vanadato) y +4 (ión vanadilo) son los más estables al aire. El V(II), es tan inestable que reacciona con el agua. Las soluciones acuosas de V(III) también presentan cierta inestabilidad debido a que tienden a oxidarse y formar V(IV/V) en condiciones ácidas de pH.^{25,26}

Sin embargo, los complejos de vanadio en cualquiera de sus estados de oxidación pueden existir en solución acuosa, pero en el caso de V(II) y V(III), es necesario mantener condiciones especiales. Los iones de V(IV) y V(V) están gobernados por la formación de oxovanadilos, y contienen la unidad $(\text{VO}_2)^+$ y $(\text{VO})^{2+}$ respectivamente, mientras que el vanadio trivalente no está gobernado por ningún oxocatión.²⁷

La tabla que se muestra a continuación, expone las especies que se forman en solución acuosa bajo condiciones específicas, así como la coloración de éstas, de acuerdo a los distintos estados de oxidación del vanadio.

Tabla 3. Características de las disoluciones de los diferentes estados de oxidación del vanadio en solución acuosa.²⁸

Estado de oxidación	Coloración	Condiciones	Especies
2+	Violeta		V^{2+}
3+	Verde	$pH < 3$	V^{3+} , VOH^{2+} , $V_2(OH)_2^{4+}$, $V(OH)_2^+$
4+	Azul	$pH < 4$	VO^{2+} , VOH^+ , $V_2(OH)_2^{2+}$, $V(OH)_2$
		$pH > 4$	$VO(OH)_2(s)$, $(HV_8O_{19})_n^{5n-32}$, $V_{18}O_{42}^{12-}$
5+	Amarillo	$pH < 2$	VO_2^+
	Anaranjada	$3 < pH < 7$	$H_nV_{10}O_{28}^{n-6}$ ($n=3-0$), VO_3^- , $V_4O_{12}^{4-}$, $V_2O_6^{2-}$, $V_5O_{15}^{5-}$
	Incolora	$8 < pH < 10$	VO_3^- , $V_2O_6^{2-}$, $HV_4O_{13}^{5-}$, $HV_2O_7^{3-}$, $V_4O_{13}^{6-}$, HVO_4^{2-} , $V_2O_7^{2-}$
		$11 < pH < 14$	HVO_4^{2-} , $V_2O_7^{2-}$, VO_4^{3-}

1.3. Química del Vanadio (III)

En los últimos 10 años distintos complejos orgánicos y compuestos inorgánicos de vanadio han adquirido especial importancia en farmacología.²³ Es conocido que este elemento aporta al organismo algunos beneficios, aun cuando el mismo, se encuentra en cantidades trazas en varios sistemas biológicos.

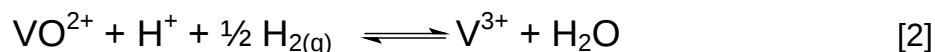
Los estudios de formación de complejos de Vanadio (III) han sido de gran significancia debido a las posibles aplicaciones de estos compuestos como agentes miméticos de la insulina oral, así como, por algunas de sus aplicaciones anticancerígenas. Adicionalmente, ciertos organismos marinos invertebrados llamados ascidias (*Phallusia mamillata*) acumulan en su sangre iones del ión Vanadio +3, el cual es muy inestable.²⁹ Estos organismos marinos contienen una

concentración tan alta como 0,35 M de vanadio en las células de la sangre, lo cual corresponde 10^7 veces la concentración de vanadio en el agua del mar. Las ascidias absorben vanadio (V) del agua de mar y son capaces de acumularlo a través de un proceso de reducción, bajo la forma de vanadio (IV) y vanadio (III).²

Muchos químicos bioinorgánicos han tratado de entender la función de los complejos de Vanadio (III) en la bioquímica de las ascidias, pero hasta el día de hoy, no se conoce cuál es la función del Vanadio (III) en estos organismos marinos.⁴

El vanadio (III) tiene la configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^2$. Su química está dominada por la formación de iones complejos octaédricos como $[\text{V}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$. La mayoría de estos complejos son aniónicos, como por ejemplo $[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{V}(\text{NCS})_6]^{3-}$, $[\text{V}(\text{CN})_6]^{3-}$.³⁰

Las disoluciones de vanadio (III) son preparadas usualmente por reducción catalítica (Pt-H_2) de disoluciones de VO_2^+ o VO^{2+} . El hidrógeno en estas condiciones es una excelente fuente de electrones para la preparación de iones con bajos estados de oxidación, especialmente en sistemas que tengan un potencial normal redox por lo menos 200 mV mayor que el sistema H^+/H_2 .^{1,27} El potencial estándar entre $\text{V(II)}/\text{V(III)}$ es negativo ($E^\circ = -0,26\text{V}$), y si ocurre alguna oxidación de V(III) a V(IV) este será reducido a V(III) de acuerdo a la reacción [2],



cuyo potencial es 366,3(3)mV.³¹

El ión acuoso es de color azul verdoso y exhibe bandas de absorción características en la región visible a 400 nm ($\epsilon = 9,3$) y 595 nm ($\epsilon = 6,0$), **figura 1**,

estos máximos han sido atribuidos a las transiciones ${}^3T_{1g}^{(F)} \rightarrow {}^3T_{1g}^{(P)}$ y ${}^3T_{1g}^{(F)} \rightarrow {}^3T_{2g}^{(F)}$.³²

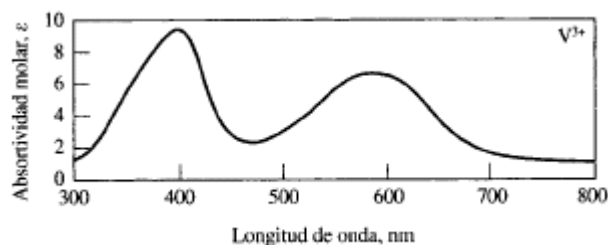


Figura 1. Bandas de absorción del vanadio (III).³²

El estudio de la hidrólisis del V(III) en solución acuosa establece un punto significativo para el análisis del metal con otros sistemas, se debe considerar las posibles reacciones que compiten a medida que se aumenta el pH de la solución. La especie simple $[V(H_2O)_6]^{3+}$ existe sólo en solución fuertemente ácida $pH < 1,0$; mientras que la primera hidrólisis del complejo hexaacuado, $[V(OH)(H_2O)_5]^{2+}$, ocurre entre $pH\ 1,0 - 3,5$.¹ A medida que el pH de la solución aumenta a valores mayores de 3,5, el V(III) dimeriza a la forma $[V_2(\mu_2-O)(H_2O)_{10}]^{4+}$. Si se sigue aumentando el pH, se forma el trímero y el tetrámero $[V_3(OH)_8(H_2O)_{10}]^+$ y $[V_4(OH)_{12}(H_2O)_{12}]$ respectivamente, aunque la existencia de estas dos últimas especies está cuestionada por diferentes autores. Autores como D. Crans y P. Buglyó^{1,26} señalan la hidrólisis del vanadio hasta el trímero, el cual difiere de los resultados obtenidos por los autores R. Meier y Kanamori³³ que proponen la existencia del tetrámero, puesto que la especiación de la hidrólisis del vanadio es muy sensible a la concentración del medio iónico.

Finalmente, con el sucesivo incremento del pH de la solución, aproximadamente $pH = 4,5$ se observa la aparición de un precipitado como consecuencia de la formación del hidróxido de vanadio, $V(OH)_3$ ($K_{ps} = 4 \times 10^{-35}$), insoluble en solución acuosa.¹

1.4. Características espectroscópicas del vanadio (III)

Los diversos arreglos entre los átomos de una molécula son responsables del comportamiento químico y físico de un compuesto. En el caso de las transiciones electrónicas de complejos metálicos, la formación de cromóforos está determinada por la estructura electrónica del estado fundamental de la molécula y de la ubicación de los estados excitados.⁴

La espectroscopia UV–visible resulta una herramienta de gran utilidad para la caracterización de complejos que no se han aislado. El cambio en las bandas de absorción, tales como, ensanchamiento, corrimiento a valores de mayor o menor longitud de onda (λ), aumento ó disminución de la intensidad de la absorbancia, son resultados de que, en el átomo metálico central está ocurriendo un cambio químico y que posiblemente se encuentre asociado a la coordinación de uno o más ligandos al centro metálico. En algunos casos, los cambios en el espectro también pueden originarse debido a cambios en el estado de oxidación. Por otra parte, resulta muy común observar la aparición de bandas generalmente de alta intensidad, las cuales corresponden a transferencias de carga entre orbitales del ligando y orbitales del metal.⁴

Es importante conocer que la intensidad de las bandas en un espectro electrónico pueden ser explicadas a través de las reglas de selección, la cuales permiten predecir que: a) no pueden ocurrir transiciones con cambios en la multiplicidad de spin (prohibidas por el spin) y b) en todas las moléculas con centro de simetría están prohibidas las transiciones por la paridad, ($g \rightarrow g$) o ($u \rightarrow u$), (prohibidas por Laporte). Transiciones prohibidas por el spin y por Laporte son de baja intensidad, por el contrario las permitidas por ambas leyes poseen coeficientes de absorción molar elevados.⁴

La configuración electrónica del vanadio cero valente es $[\text{Ar}]3d^34s^2$, por lo tanto, para el V(III) la configuración electrónica de la última capa de valencia corresponde a un d^2 (t_{2g}^2, e_g^0), en geometría octaédrica. El término espectroscópico fundamental para esta configuración es $^3F(T_{2g})$ la cual se desdobla en tres estados excitados que son $^3T_{2g}$ y $^3A_{2g}$ del término F y $^3T_{1g}$ del término espectral P. Este efecto se muestra en el siguiente diagrama de Orgel, las líneas punteadas corresponden al estado fundamental del ión libre, y las líneas continuas señalan el desdoblamiento en los niveles de energías del estado fundamental al estado excitado.⁴

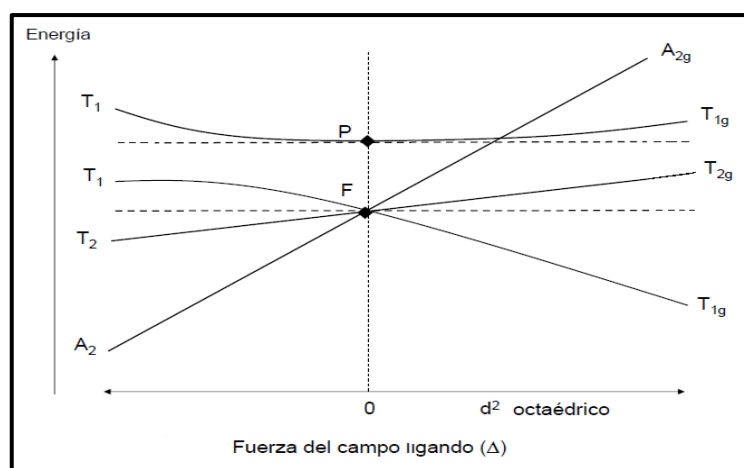


Figura 2. Diagrama de Orgel para un ion d^2 de configuración octaédrica.⁴

En el diagrama de Orgel se observa que hay tres transiciones posibles, la de menor energía, que aparece a mayor longitud de onda, corresponde a la transición de $^3T_{1g}(F)$ a $^3T_{2g}(F)$ ($\lambda=595$ nm) y posee un coeficiente de extinción molar $\epsilon=6,0M^{-1}cm^{-1}$; la segunda ocurre como consecuencia de la transferencia electrónica del $^3T_{1g}(F)$ a $^3T_{1g}(P)$, aparece en 400 nm con $\epsilon=9,5M^{-1}cm^{-1}$, y la tercera banda, la más energética, la cual envuelve dos electrones en e_g^2 , no se observa en el intervalo de 300-800 nm, y emerge como una banda muy intensa en la región ultravioleta. Aparte de las bandas de transición d-d ya señaladas, también pueden aparecer otras como consecuencia de la coordinación de los ligandos, por ejemplo bandas de transferencia de carga ligando-metal y otras que aparecen como consecuencia del número de coordinación.⁴

1.4.1 Bandas de transición d–d en compuestos heptacoordinados

A lo largo de los años muchos investigadores se han encontrado con sistemas de vanadio (III) que forman complejos con números altos de coordinación, como por ejemplo complejos heptacoordinados. Ahora bien, en pro de diferenciar entre compuestos de número de coordinación (NC) 6 y NC 7 se ha hecho común el uso de técnicas espectroscópicas, como absorción UV–visible, ya que diferentes autores han observado que exclusivamente en complejos heptacoordinados aparece una banda característica entre 700 y 800 nm. Por lo que este criterio ha sido aplicado para asignar números de coordinación a complejos que aún no han sido aislados.³³

Kanamori estudió diferentes ligandos aminopolicarboxílicos y encontró diferencias entre los ligandos estudiados,⁵ entre ellos se tiene los espectros de absorción para el complejo hexacoordinado con tetrametilendiamina – tetracético (tmdta), $[V(tmdta)]^-$ y el complejo heptacoordinado con etilendiamina – tetracético (edta), $[V(edta)(H_2O)]^-$, los cuales se muestran en la **figura 3**.

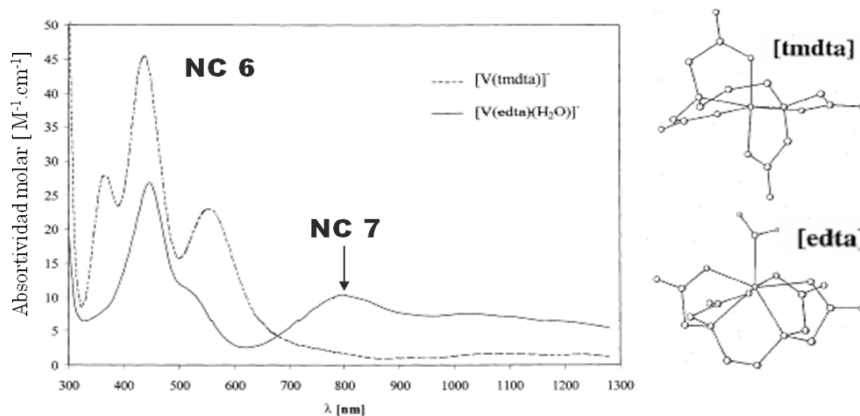


Figura 3. Espectro de absorción UV–visible para los complejos $[V(tmdta)]^-$ y $[V(edta)(H_2O)]^-$ ⁵

En la **figura 3** se puede observar la banda que se forma en ~ 800 nm como consecuencia de la heptacoordinación del complejo con edta, mientras que el

complejo hexacoordinado mantiene las bandas en 595 nm y 400 nm descritas anteriormente como transiciones d-d.⁴

Este efecto se puede explicar por el tipo de desdoblamiento que sufren los orbitales cuando la molécula toma alguna conformación mayor a la octaédrica, lo cual se puede observar en la **figura 4**.⁴

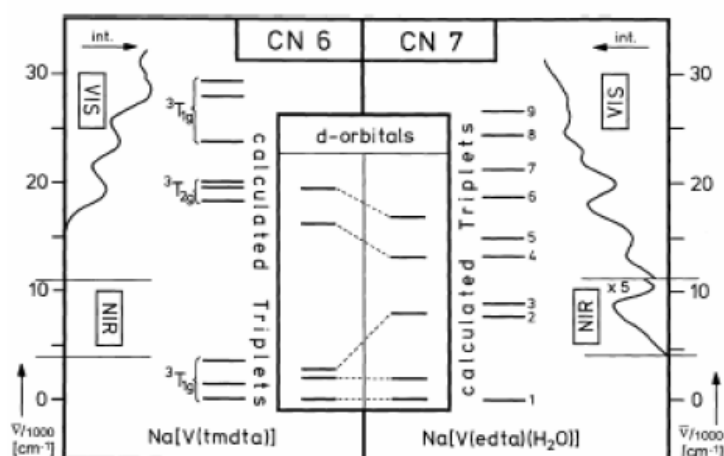


Figura 4. Espectro de absorción de microcristales de Na[V(tmdta)] (izquierda), y Na[V(edta)(H₂O)] (derecha).

En la **figura 4** se observa cómo ocurre un rompimiento de la degeneración del estado triplete $^3T_{1g}(F)$ cuando se pasa de una configuración octaédrica a un estado de mayor geometría. Esto origina una nueva transición que es la responsable de la banda entre 700 – 800 nm.⁴

Por otro lado, los oxo-complejos de vanadio (III) han sido un tema de considerable importancia en los últimos años, motivado por el interés de su estructura, propiedades magnéticas y espectroscópicas. El espectro electrónico de todos los complejos oxo- enlazados exhiben una intensa banda de absorción máxima ($\epsilon > 3000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) en la región visible. La formación del dímero, que da color marrón oscuro a la solución, viene acompañado con la aparición de dos bandas, una alrededor de 500 - 530 nm (mayor intensidad) y otra cerca de 620 nm.⁴

1.5. Química de los ligandos

Este proyecto tiene como finalidad estudiar la formación de complejos ternarios entre el sistema V(III)-ácido dipicolínico con los ligandos serina, treonina, metionina y fenilalanina, para determinar la tendencia de estos ligandos a desplazar a los sistemas binarios ya estudiados, y de esta manera promover la formación de los complejos ternarios. Por esta razón, se debe conocer las propiedades químicas asociadas a cada uno de los ligandos involucrados en el estudio, considerando esto, se realiza a continuación un resumen de dichas propiedades. Empezando por los del tipo aminoácido.

1.5.1. Aminoácidos

Un aminoácido es un compuesto nitrogenado que se caracteriza por presentar un grupo amino ($-\text{NH}_2$) y un grupo carboxilo ($-\text{COOH}$),³⁴ ambos unidos al carbono central, el cual se denomina carbono alfa (C_α). A este carbono también se encuentra unido un hidrogeno y un grupo R.³⁵ La estructura que identifica un aminoácido se muestra en la **figura 5**.

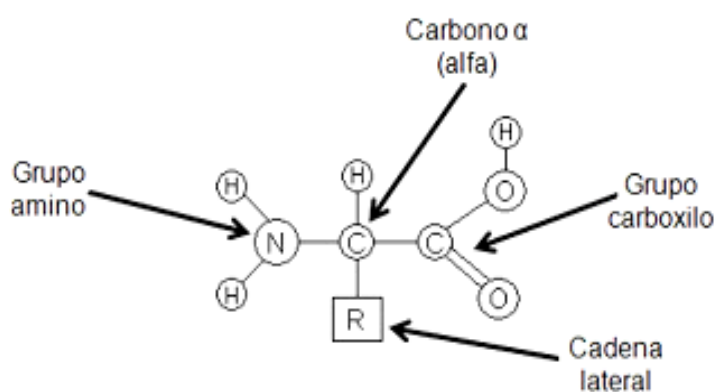


Figura 5. Estructura general de un aminoácido

Los aminoácidos se diferencian entre sí por el grupo R, también llamado “grupo sustituyente”. Las características estructurales y químicas de los grupos R son las que adjudican diferentes propiedades a cada uno de los aminoácidos y, por lo tanto, determinan su función dentro de una proteína ya constituida.³⁵

De todos los aminoácidos que se conocen en la naturaleza, únicamente veinte forman parte de las proteínas.³⁵ Las proteínas son moléculas que contienen una o más cadenas polipeptídicas. Las variaciones en la longitud y la secuencia de los aminoácidos de los polipéptidos contribuyen con la diversidad de las formas y las funciones biológicas de las proteínas.³⁶

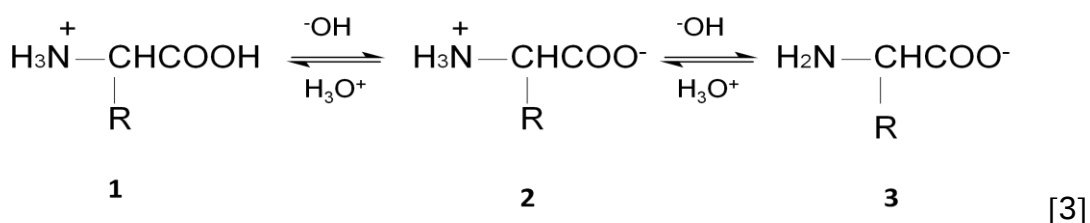
Los veinte aminoácidos que componen todas las proteínas del organismo han sido clasificados de diversas maneras, todas las formas de organización se basan, en las características particulares y diferenciales de los grupos R de los aminoácidos, agrupándolos en cuatro categorías:

- Aminoácidos alifáticos cuyo grupo R es no polar. Se denominan alifáticos no polares.
- Aminoácidos alifáticos cuyo grupo R es polar pero no tiene carga. Se denominan alifáticos polares sin carga.
- Aminoácidos alifáticos cuyo grupo R es polar y se encuentra en estado de ión positivo o negativo. Se denominan alifáticos polares cargados.
- Aminoácidos aromáticos, que poseen anillos aromáticos.³⁵

Otra manera de clasificar los aminoácidos es de acuerdo con la capacidad que tiene el organismo de sintetizarlos. Los aminoácidos esenciales son aquellos que el organismo no puede sintetizar y deben, por lo tanto, proceder de fuentes exógenas.³⁷ La cualidad de “esencial” de un aminoácido varía según la especie y la etapa de desarrollo en la que se encuentre el organismo.³⁵ Los aminoácidos no esenciales, por el contrario, se sintetizan en el organismo, por lo que no son necesarios en la dieta.³⁸

Los aminoácidos tienen puntos de fusión relativamente elevados y descomponen habitualmente por encima de los 200 °C. Son muy solubles en agua pero muy poco solubles en disolventes no polares. Poseen momentos dipolares grandes y sus soluciones acuosas tienen constantes dieléctricas elevadas. Todos estos hechos sugieren que estos compuestos son especies cargadas tanto en las redes cristalinas como en solución.³⁹

Las basicidades relativas de un anión carboxilato y de un grupo amino indican que un aminoácido es en realidad un ión dipolar, también denominado zwitterión, en el que el grupo amino está protonado y el grupo carboxilo existe en forma de anión carboxilato. En otras palabras, el grupo ácido de un aminoácido es un ión amonio sustituido y el grupo básico es un anión carboxilato. Las reacciones ácido-base de un aminoácido se representan a continuación en la ecuación [3]:



De este esquema se deduce que a pH muy bajo, un aminoácido existe en una forma en que el grupo amino y el grupo carboxilo están protonados (especie 1); así pues, en medio ácido, el aminoácido posee una carga positiva y es un ácido diprótico. Por otro lado, a pH elevado, el aminoácido posee una carga negativa neta y tiene dos puntos básicos que pueden ser protonados (especie 3); se debe resaltar que los equilibrios anteriores indican que primero se protonará el grupo amino y después el carboxilato, lo que está de acuerdo con las basicidades relativas de los dos grupos. En un pH intermedio, el aminoácido existe en forma de zwitterión sin carga neta (especie 2). Este pH se denomina punto isoeléctrico, pI, del aminoácido 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. Por el contrario, a pH bajo, el aminoácido posee una carga positiva y migra hacia el polo negativo de un campo eléctrico, mientras que a pH alto migra hacia el polo positivo.³⁹

1.5.1.1. Serina

La serina, **figura 6**, es uno de los 20 aminoácidos constituyentes de las proteínas. Es junto a la treonina, los únicos aminoácidos que poseen una cadena lateral hidroxilada.

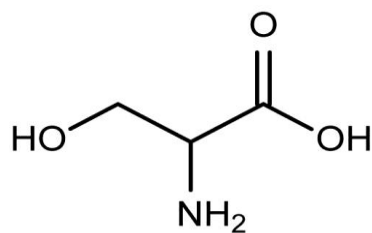


Figura 6. Estructura de la Serina

Pertenece al grupo de aminoácidos con cadenas laterales polares sin carga.⁴⁰ Fue descubierta en los productos de hidrólisis de fibra de seda por Weyn en 1888 y descubierta por Strecker en 1950.⁴¹

En las **tablas 4 y 5**, se presentan algunas de las propiedades fisicoquímicas y algunos valores de pKa obtenidos por medio de medidas de fem (H) reportados en la bibliografía respectivamente, de este aminoácido.

Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas de la serina. ^{35,42}

Nombre	Serina
Abreviatura	Ser
Formula molecular	C ₃ H ₇ NO ₃
Solubilidad en agua	364 g/L (a 20°C)
Punto de fusión	215-225 °C (descomposición)
Masa molar	105,09 g/mol
pKa₁	2,2
pKa₂	9,2

Tabla 5. Valores de pKa reportados en la bibliografía para el sistema H⁺ - Serina

Condiciones	pKa₁	pKa₂	Referencia
KCl 0,05M/25°C*	2,17	9,08	43
KCl 0,20M/25°C*	2,16	9,02	44
KCl 0,20M/25°C*	2,13	9,04	45
KCl 1,5M/25°C	2,31(2)	9,11(3)	46
KCl 0,1M/20°C*	-	9,12	47
KCl 3,0M/25°C	2,58(1)	9,36(3)	48
KCl 3,0M/25°C	2,52(5)	9,49(1)	49
KCl 3,0M/25°C	2,72(3)	9,38(4)	50

* Los valores que no presentan un número entre paréntesis, significa que los errores no fueron reportados

La serina es un aminoácido no esencial, metabólicamente activo y precursor de varios constituyentes celulares, además de ser un componente mayoritario en las proteínas.⁵¹ Participa como promedio en un 7,1% (en relación con todos los aminoácidos) de la composición de dichas proteínas. ⁴⁰

Este aminoácido puede formarse a partir de 3-fosfoglicerato por oxidación sencilla del C-2 y transaminación, seguida de hidrólisis del grupo fosfato. La

utilización de la serina como fuente de grupos metileno es un sistema para obtenerlos a partir de glucosa o de otros precursores del 3-fosfoglicerato. Los animales por ejemplo, han preservado la capacidad de sintetizar el aminoácido a partir de la glucosa, usando rutas que por fuerza difieren de la desanimación irreversible utilizada en el catabolismo.⁵¹

La serina es un aminoácido glicogénico. Sufrir reacciones de interconversión con la glicina en el cuerpo. También está involucrada en la síntesis de la cisteína y en la formación del ácido pirúvico, que puede formar tras una transaminación la alanina.

Para el correcto metabolismo de las grasas y de los ácidos grasos se requiere este aminoácido, está involucrado también en el crecimiento de los músculos y la salud del sistema inmunológico. Contribuye a la producción de inmunoglobulinas y anticuerpos. Por sus propiedades humectantes naturales, muchos cosméticos y productos para el cuidado de la piel contienen serina.⁵²

La serina es esencialmente importante para el buen funcionamiento del cerebro y el sistema nervioso central. Ayuda a la formación de fosfolípidos necesarios para cada célula en el cuerpo. Así mismo, se ve envuelta en la función del ADN y del ARN.⁴⁰

Está presente en las vainas de mielina que cubren los nervios situados en el cerebro. Estas vainas adelgazan o desaparecen sin serina suficiente, dando lugar a una incapacidad de los nervios para transmitir mensajes a otras partes del cuerpo. Este aminoácido también ayuda a la producción de anticuerpos y la inmunoglobulina, las cuales son esenciales para un sistema inmunológico saludable. Además, la presencia de serina se requiere para crear el triptófano, que a su vez se utiliza para producir serotonina.⁵³ Tanto la escasez de serotonina y el triptófano se han vinculado a la depresión, insomnio, confusión y ansiedad. Diversas

investigaciones sugieren que los bajos niveles de serina pueden contribuir al síndrome de fatiga crónica (SFC) y la fibromialgia (FM).⁴⁰

Para que el cuerpo humano pueda producir este aminoácido, se necesitan cantidades suficientes de vitamina B3, vitamina B6 y ácido fólico.⁵⁴ Son buenas fuentes naturales de serina, la carne, los alimentos de soja, productos lácteos, gluten de trigo, el maní, entre otros alimentos.⁴⁰

1.5.1.2. Treonina

La treonina, **figura 7**, es un aminoácido esencial que ayuda a mantener el adecuado equilibrio proteico del organismo.⁵²

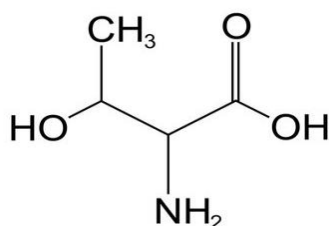


Figura 7. Estructura de la treonina

Su estructura química no fue determinada hasta 1935 por W. C. Rose y Col, siendo el último de los veinte aminoácidos naturales en ser conocido. Al igual que la serina, tiene una cadena lateral hidroxilada. Pertenece al grupo de aminoácidos con cadenas laterales polares sin carga, y se encuentra con frecuencia en los centros activos de las enzimas. A diferencia de todos los demás aminoácidos, posee dos carbonos asimétricos, con lo que presenta cuatro estereoisómeros; sin embargo, en las moléculas de proteína solo aparece uno de los cuatro isómeros posibles de este aminoácido, L-treonina. Participa como promedio en un 6%, en relación con todos los aminoácidos, de la composición de las proteínas.^{54,40}

En las **tablas 6 y 7**, se presentan algunas de las propiedades fisicoquímicas y algunos valores de pKa obtenidos por medio de medidas de fem (H) reportados en la bibliografía respectivamente, de este aminoácido.

Tabla 6. Propiedades fisicoquímicas de la treonina. ^{35,55}

Nombre	Treonina
Abreviatura	Thr
Formula molecular	C ₄ H ₉ NO ₃
Solubilidad en agua	90 g/L (a 20°C)
Punto de fusión	265-270 °C (descomposición)
Masa molar	119,12 g/mol
pKa₁	2,6
pKa₂	10,4

Tabla 7. Valores de pKa reportados en la bibliografía para el sistema H⁺- Treonina

Condiciones	pKa1	pKa2	Referencia
KCl 1,50M/25°C	2,42(3)	8,98(4)	46
KCl 3,0M/25°C	2,74(3)	9,27(3)	50
KCl 0,05M/25°C*	2,17	8,98	56
KCl 0,20M/25°C*	2,30	9,12	57
KCl 3,0M/25°C*	2,51(1)	9,25(1)	58
KCl 3,0M/25°C	2,56(2)	9,41(3)	59

* Los valores que no presentan un número entre paréntesis, significa que los errores no fueron reportados

La treonina es un aminoácido importante para la formación de colágeno y elastina, y combinado con ácido aspártico y metionina ayuda a las funciones hepática y lipotrópica.⁵² Sin treonina suficiente en el cuerpo, las grasas pueden acumularse en el hígado, pudiendo ocasionar en última instancia insuficiencia hepática.⁶⁰

La treonina se encuentra en el corazón, el sistema nervioso central y los músculos esqueléticos, y ayuda a prevenir la acumulación de grasa en el hígado. Debido a que contribuye a la producción de anticuerpos, la treonina fortalece el sistema inmunológico,⁵² siendo útil en el tratamiento de algunos tipos de depresión.

La treonina también puede ser valiosa en el tratamiento de la enfermedad de Lou Gherigs, también conocida como esclerosis lateral amiotrófica (ALS), porque aumenta los niveles de glicina en el sistema nervioso central. Investigaciones indican que los síntomas de la esclerosis múltiple (EM), una enfermedad que afecta el sistema nervioso y la función muscular, pueden disminuirse con la administración de suplementos de treonina.⁴⁰

Este aminoácido está presente en muchos alimentos tanto de origen animal como vegetal. Productos lácteos, carne, cereales, champiñones y verduras contienen treonina. Las personas vegetarianas tienen una alta probabilidad de presentar deficiencia porque el contenido de este aminoácido en los granos es bajo, la mejor fuente del mismo está presente en las carnes.^{40,52}

1.5.1.3. Metionina

La metionina, **figura 8**, es uno de los aminoácidos esenciales para el organismo humano y se origina a partir de la homoserina la cual es similar a la serina.⁶¹ Este aminoácido contiene una fuente de azufre, y tiene un grupo no polar como lo es el tio-eter en su cadena lateral.⁶⁰

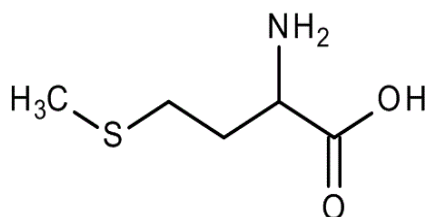


Figura 8. Estructura de la metionina

En las **tablas 8 y 9**, se presentan algunas de las propiedades fisicoquímicas y algunos valores de pKa obtenidos por medio de medidas de fem (H) reportados en la bibliografía respectivamente, de este aminoácido.

Tabla 8. Propiedades fisicoquímicas de la metionina^{35,62}

Nombre	Metionina
Abreviatura	Met
Formula molecular	C ₅ H ₁₁ NO ₂ S
Solubilidad en agua	48 g/L (a 20°C)
Punto de fusión	280-285 °C (descomposición)
Masa molar	149,2 g/mol
pKa₁	2,3
pKa₂	9,2

Tabla 9. Valores de pKa reportados en la bibliografía para el sistema H⁺- Metionina

Condiciones	pKa₁	pKa₂	Referencia
KCl 0,1M/20°C*	-	9,13	47
KCl 3,0M/25°C	2,70(2)	9,51(2)	50
KCl 0,1M/25°C*	2,24	9,17	63
KCl 0,20M/25°C*	2,22	9,12	64
KCl 3,0M/25°C	2,57(2)	9,55(1)	65
KCl 3,0M/25°C	2,48(5)	9,54(8)	66

* Los valores que no presentan un número entre paréntesis, significa que los errores no fueron reportados

La metionina es un aminoácido esencial que ayuda a descomponer las grasas, por tanto, evita que en el hígado y las arterias se acumule grasa que podría obstruir el flujo sanguíneo hacia el cerebro, el corazón y los riñones. La síntesis de los aminoácidos cisteína y taurina depende de la disponibilidad de metionina. Este aminoácido ayuda al sistema digestivo, desintoxica el organismo de agentes nocivos

como plomo y otros metales pesados, disminuye la debilidad muscular, evita la fragilidad del cabello y protege contra la radiación.³⁷

Además, es beneficioso para quienes sufren de osteoporosis o alergias químicas. Es útil también, para el tratamiento de la fiebre reumática y la toxemia del embarazo.

La metionina es un poderoso antioxidante. Es una buena fuente de azufre, que suprime la actividad de los radicales libres. También es provechosa para los pacientes del síndrome de Gilbert (una anomalía de la función hepática) y se requiere para la síntesis de los ácidos nucleicos, el colágeno y la proteína de todas las células del organismo. También reduce los niveles de histamina en el organismo, lo cual es provechoso para las personas esquizofrénicas, cuyos niveles de histamina son más altos de lo normal.³⁷

Al aumentar el nivel de las sustancias tóxicas en el organismo, también aumenta la necesidad de metionina. El organismo puede convertir la metionina en el aminoácido cisteína, un precursor del glutatión. La metionina protege pues, al glutatión, e impide que se agote cuando el organismo está sobrecargado de toxinas. Como el glutatión es un neutralizador clave de las toxinas hepáticas, protege al hígado de los efectos perjudiciales de los compuestos tóxicos.³⁷

Como aminoácido esencial, la metionina no es sintetizada en el cuerpo; por tanto, debe obtenerse en los alimentos o en suplementos dietéticos. Buenas fuentes de metionina son: frijoles, huevos, pescado, ajo, lentejas, carne, cebolla, soya, semillas y yogurt. Debido a que el organismo utiliza metionina para producir un alimento cerebral llamado colina, conviene completar la dieta con colina o lecitina (que son ricas en colina) para garantizar que no se agoten las reservas de metionina.³⁷

1.5.1.4. Fenilalanina

La fenilalanina, **figura 9**, es un aminoácido aromático esencial que constituye alrededor del 5% de las proteínas, su estructura está constituida por un anillo bencénico, un grupo amino y otro carboxílico.⁶⁷

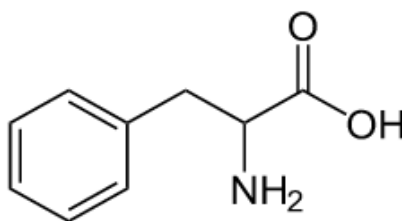


Figura 9. Estructura de la Fenilalanina

Este aminoácido existe en forma de dos enantiómeros, la forma D-fenilalanina y la L-fenilalanina, dependiendo de su organización espacial. La forma que se encuentra en las proteínas es la L-fenilalanina.⁶⁸ La L-fenilalanina se puede transformar por una reacción catalizada por la enzima fenilalanina hidroxilada, en tirosina. Es también precursor de las catecolaminas, como la L-dopa (L-3,4 dihidroxifenilalanina), la norepinefrina y la epinefrina, a través de una etapa en la que se forma tirosina. Por otra parte, se encuentra en la estructura de neuropéptidos, como la somastotina, vasopresina, melanotropina, encefalina, hormona adrenocorticotropina (ACTH), angiotensina, sustancia P y colecistoquinina.⁶⁹

En las **tablas 10 y 11**, se presentan algunas de las propiedades fisicoquímicas y algunos valores de pKa obtenidos por medio de medidas de fem (H) reportados en la bibliografía respectivamente, de este aminoácido.

Tabla 10. Propiedades fisicoquímicas de la fenilalanina. ^{35,70}

Nombre	Fenilalanina
Abreviatura	Phe
Formula molecular	C ₉ H ₁₁ NO ₂
Solubilidad en agua	27 g/L (a 20°C)
Punto de fusión	275-283 °C (descomposición)
Masa molar	165,19 g/mol
pKa₁	9,8
pKa₂	9,1

Tabla 11. Valores de pKa reportados en la bibliografía para el sistema H⁺-Fenilalanina

Condiciones	pKa₁	pKa₂	Referencia
KCl 0,1 M/25°C*	-	9,11	43
KCl 3,0 M/25°C	2,53(3)	9,54(2)	68
KCl 0,1 M/25°C*	1,59	9,10	71
KCl 0,1 M/25°C*	-	8,67	72
KCl 0,1 M/25°C*	-	9,15	73
KCl 3,0 M/25°C	2,66(1)	9,43(3)	74
KCl 3,0 M/25°C	2,58(2)	9,52(3)	75

* Los valores que no presentan un número entre paréntesis, significa que los errores no fueron reportados

Como resultado de la naturaleza atractora del anillo fenílico, el protón del aminoácido fenilalanina es notablemente más ácido que los de la glicina. Por la misma razón, sus complejos metálicos tienden a ser menos estables que los de la glicina. La fenilalanina coordina los iones metálicos de manera similar como lo hace la glicina, formando complejos monodentados y bidentados.⁷⁴

Consecuencia de la naturaleza hidrofóbica del fenilo, los complejos bidentados de la fenilalanina tienden a ser marcadamente menos solubles en agua que los correspondientes complejos bidentados formados con aminoácidos alifáticos o con aminoácidos que contienen sustituyentes hidrofílicos como, por ejemplo, la tirosina.⁷⁴

Se ha observado que la fenilalanina tiene la habilidad de bloquear ciertas enzimas, las encefalinasas en el sistema nervioso central, que normalmente se encargan de degradar las hormonas naturales parecidas a la morfina. Estas hormonas se llaman endorfinas y encefalinas y actúan como potentes analgésicos endógenos.⁶⁹

Es por tanto efectiva como tratamiento para el dolor de espalda baja, dolores menstruales, migrañas, dolores musculares, de artritis reumatoide y de osteoartritis. Asimismo es usada en tratamientos antidepresivos. Ayuda a regular el ritmo cardiaco y permite reducir la sensación de apetito. Este aminoácido es utilizado también para resolver problemas de pigmentación en la piel como el vitíligo. A nivel industrial es empleado en la elaboración de edulcorantes artificiales.^{68,69}

La fenilalanina al ser un aminoácido esencial, es decir, que no es sintetizado por las células humanas, y por tanto debe ingerirse con la dieta, se encuentra principalmente en alimentos ricos en proteína, tales como, carnes, pescado, huevos, productos lácteos y alimentos de origen vegetal como los espárragos, lentejas y soja. También está presente en diversos dulces, bebidas refrescantes y alimentos dietéticos que contengan edulcorantes artificiales.⁶⁹

1.5.2. Ácidos carboxílicos

Un ácido carboxílico es un compuesto orgánico que contiene un grupo funcional llamado carboxilo (-COOH). El grupo carboxilo se encuentra conformado por un grupo carbonilo (C=O) y un grupo oxhidrilo (-OH); las interacciones de estos dos grupos conllevan a una reactividad química que los hace únicos.⁷⁶

La clasificación de los ácidos carboxílicos depende del sustituyente enlazado al grupo carboxilo. De esta manera, si tiene un grupo alquilo enlazado al grupo carboxilo se dice que es un *ácido alifático*, y de acuerdo al número de carbonos que contenga el ácido alifático, se distinguen como ácidos de cadena corta, media y larga. Un *ácido aromático* tiene un grupo arilo enlazado al carboxilo y un *ácido graso* es un ácido alifático de cadena larga, que se obtiene por la hidrólisis de las grasas y los aceites.⁷⁷

Los ácidos carboxílicos son líquidos o sólidos con puntos de ebullición considerablemente mayores que los de los hidrocarburos de peso molecular comparable. Forman dímeros (**figura 10**) enlazados por puentes de hidrógeno fuertes en fase líquida, lo que ocasiona puntos de ebullición altos, ya que el dímero tiene un peso molecular efectivo mayor que el del ácido y necesita temperatura para que se presente la ebullición.⁷⁸

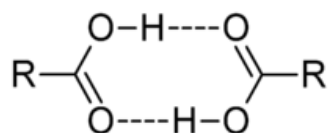


Figura 10. Dímero.

Enlace de hidrogeno intermolecular entre dos moléculas de ácido carboxílico.

Los puntos de fusión de los ácidos dicarboxílicos son muy altos, puesto que al poseer dos grupos carboxilos, los puentes de hidrógeno son mucho más fuertes y se necesitaría una temperatura elevada para romper la red de puentes de hidrógeno en el cristal y fundir el diácido.⁷⁷

Los ácidos carboxílicos forman puentes de hidrógeno con el agua, y los de peso molecular más pequeño (de hasta cuatro átomos de carbono) son miscibles en agua. A medida que aumenta la longitud de la cadena de carbono disminuye la solubilidad en agua; los ácidos con más de diez átomos de carbono son esencialmente insolubles. También son muy solubles en los alcoholes, porque forman enlaces de hidrógeno con ellos. La mayor parte de los ácidos carboxílicos son bastante solubles en solventes no polares como el cloroformo porque el ácido continua existiendo en forma dimérica en el solvente no polar. Así, los puentes de hidrógeno de dímero cíclico no se rompen cuando se disuelve el ácido en un solvente polar.⁷⁷

Un ácido diprótico es el que reacciona con dos equivalentes de base. En general los ácidos carboxílicos dipróticos tienen una química análoga a la de los ácidos monocarboxílicos. En cualquier ácido diprótico (inorgánico u orgánico), el primer protón se elimina más cómodamente que el segundo. Por lo que la diferencia entre el pK_{a1} y el pK_{a2} disminuye al aumentar la distancia entre los grupos carboxilos.⁷⁶

1.5.2.1. Ácido dipicolínico

El ácido dipicolínico o también conocido como ácido piridin-2,6-dicarboxílico, **figura 11**, es una molécula que se halla en bacterias, específicamente ha sido encontrado en las esporas de *Clostridium* y *Bacillus*. Estudios químicos han revelado que el ácido dipicolínico forma parte del 10-15% del peso seco de las esporas.⁷⁹

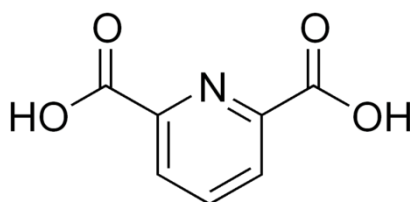


Figura 11. Estructura del ácido dipicolínico.

En las **tablas 12 y 13**, se presentan algunas de las propiedades fisicoquímicas y algunos valores de pKa obtenidos por medio de medidas de fem (H) reportados en la bibliografía respectivamente, para el ácido dipicolínico.

Tabla 12. Propiedades fisicoquímicas del ácido dipicolínico⁸⁰

Nombre	Ácido dipicolínico
Abreviatura	H ₂ dipic
Formula molecular	C ₇ H ₅ NO ₄
Solubilidad en agua	5 g/L (a 20°C)
Punto de fusión	224-255 °C (descomposición)
Masa molar	167,12 g/mol

Tabla 13. Valores de pKa reportados en la bibliografía para el sistema H^+ - Ácido dipicolínico.

Condiciones	pKa1	pKa2	Referencia
KCl 3,0 M/25°C	2,55(1)	4,71(2)	4
KCl 3,0 M/25°C	2,57(2)	4,68(4)	8
KCl 3,0M/25°C	-	4,64(2)	32
KCl 1.0 M/25°C*	-	4,42	47
KCl 3,0 M/25°C	2,56(3)	4,73(3)	81
KCl 0.1 M/30°C*	2,16	4,76	82
NaCl 0,1 M/25°C	2,29(2)	4,41(2)	83
NaCl 0,1 M/25°C	2,43(2)	4,55(2)	84

* Los valores que no presentan un número entre paréntesis, significa que los errores no fueron reportados

Debido a la baja toxicidad del ácido dipicolínico, investigadores han presentado gran interés para usar este ácido como ligando. Posee dos grupos carboxílicos en posición orto respecto al nitrógeno piridínico, y se comporta como un ligando potencialmente tridentado.³²

El ácido dipicolínico es un versátil donador N-O capaz de formar complejos quelatos estables. Varios iones metálicos exhiben diversos modos de coordinación con este ligando, tales como, bidentado o tridentado, estabilizando estados de oxidación poco estables. Ha mostrado ser muy útil en química analítica, como inhibidor de corrosión, descontaminante de reactores nucleares y otros intereses biológicos dentro de los cuales cabe mencionar su capacidad para inhibir la enzima GA 2β-hidroxilasa e inhibe el mecanismo relacionado con la enzima 4-hidroxilasa.⁴

1.6. Antecedentes bibliográficos de los diferentes sistemas binarios en estudio

En el siguiente apartado se hará mención de los antecedentes en la química de coordinación del V(III) con los distintos ligandos que serán empleados en este estudio.

1.6.1. Sistema H^+ -V(III)-ácido dipicolínico

En el año 2004, Lubes⁸ estudió el sistema H^+ -V(III)-ácido picolínico y dipicolínico, utilizando medidas de fem (H) y UV-Vis en KCl 3,0M a 25°C, reportando la formación de los complejos VC^{2+} , $V(OH)C^+$, VC_2^+ , VC_3 , V_2OC_4 , **tabla 14**.

Tabla 14. Valores de $\log \beta$ reportados en la bibliografía para el sistema H^+ -V(III)-dipicolínico.⁸

Equilibrio	$\log \beta_{pqr} (3\sigma)$
$V^{3+} + H_2C \rightleftharpoons VC^+ + 2H^+$	1,16(2)
$H_2O + V^{3+} + H_2C \rightleftharpoons V(OH)C + 3H^+$	-3,38(3)
$2H_2O + V^{3+} + H_2C \rightleftharpoons V(OH)_2C^- + 4H^+$	-10,36(2)
$V^{3+} + 2H_2C \rightleftharpoons VHC_2 + 3H^+$	1,85(3)
$V^{3+} + 2H_2C \rightleftharpoons VC_2^- + 4H^+$	-0,96(2)
Dispersión $\sigma(Z_B)$	0.023

Z_B : Número promedio de moles de protones disociados por mol de metal

Lubes⁸ concluyó en esta investigación la formación de complejos más estables para el sistema H^+ -V(III)-ácido dipicolínico, indicando además que el ácido dipicolínico se comportó como un ligando tridentado.

1.6.2. Sistemas $\text{H}^+\text{-V(III)-serina(HL)}$; $\text{H}^+\text{-V(III)-treonina(HL)}$ y $\text{H}^+\text{-V(III)-metionina(HL)}$.

En el año 2004, Lawrence H. Christian ⁵⁰ estudió los complejos de vanadio (III) con los aminoácidos serina, metionina y treonina, empleando medidas de fem (H), a 25°C y en KCl 3,0 M. En las **tablas 15, 16 y 17**, se muestran los resultados obtenidos por este autor, según la reacción [4]:



Tabla 15. Constantes de estabilidad $\log \beta_{pqr}$ reportados en la bibliografía para el sistema $\text{H}^+\text{-V(III)-serina}$ (25°C, KCl 3,0 M) ⁵⁰

Reacción	$\log \beta_{pqr} (3\sigma)$
$\text{V}^{3+} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{VHL}^{3+}$	2,2(1)
$\text{V}^{3+} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{VL}^{2+} + \text{H}^+$	0,47(2)
$\text{V}^{3+} + 2\text{HL} \rightleftharpoons \text{VL}_2^+ + 2\text{H}^+$	-3,4(1)
$\text{V}^{3+} + 3\text{HL} \rightleftharpoons \text{VL}_3 + 3\text{H}^+$	-7,4(1)
$2\text{V}^{3+} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{V}_2(\text{OH})_4\text{L}^+ + 5\text{H}^+$	-12,72(3)
Dispersión $\sigma(\text{Z}_B)$	0,061

Z_B : Número promedio de moles de protones disociados por mol de metal

Tabla 16. Constantes de estabilidad $\log \beta_{pqr}$ reportados en la bibliografía para el sistema $\text{H}^+\text{-V(III)-treonina}$ (25°C, KCl 3,0 M) ⁵⁰

Reacción	$\log \beta_{pqr} (3\sigma)$
$\text{V}^{3+} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{VHL}^{3+}$	2,3(1)
$\text{V}^{3+} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{VL}^{2+} + \text{H}^+$	0,45(2)
$\text{V}^{3+} + 2\text{HL} \rightleftharpoons \text{VL}_2^+ + 2\text{H}^+$	-2,94(7)
$\text{V}^{3+} + 3\text{HL} \rightleftharpoons \text{VL}_3 + 3\text{H}^+$	-7,00(7)
$2\text{V}^{3+} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{V}_2(\text{OH})_4\text{L} + 5\text{H}^+$	-12,74(4)
Dispersión $\sigma(\text{Z}_B)$	0,059

Z_B : Número promedio de moles de protones disociados por mol de metal

Tabla 17. Constantes de estabilidad $\log \beta_{pqr}$ reportados en la bibliografía para el sistema H^+ -V(III)-metionina (25°C, KCl 3,0 M) ⁵⁰

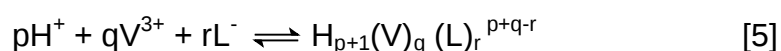
Reacción	$\log \beta_{pqr} (3\sigma)$
$V^{3+} + HL \rightleftharpoons VHL^{3+}$	2,66(3)
$V^{3+} + HL \rightleftharpoons VL^{2+} + H^+$	0,11(1)
$V^{3+} + 2HL \rightleftharpoons VL_2^{+} + 2H^+$	-2,99(4)
$V^{3+} + 3HL \rightleftharpoons VL_3 + 3H^+$	-6,88(5)
$2V^{3+} + HL \rightleftharpoons V_2(OH)_4L + 5H^+$	-12,93(4)
Dispersión $\sigma(Z_B)$	0,046

Z_B : Número promedio de moles de protones disociados por mol de metal

1.6.3. Sistema H^+ -V(III)-fenilalanina (HL)

En el año 2009, Mariana Sulbaran⁶⁸ estudió el sistema H^+ -V(III)-fenilalanina utilizando medidas de fem (H) en KCl 3.0M a 25°C. En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos por este autor.

Tabla 18. Constantes de equilibrio β_{pqr} de los complejos (p,q,r) del sistema H^+ -V(III)-fenilalanina obtenidos en KCl 3,0 M a 25°C según la reacción [5]:⁶⁸



Reacción	$\log \beta_{pqr} (3\sigma)$
$V^{3+} + HL \rightleftharpoons VHL^{3+}$	15,18(7)
$V^{3+} + HL \rightleftharpoons VL^{2+} + H^+$	10,4 (<10,8)*
$V^{3+} + 2HL \rightleftharpoons VL_2^{+} + 2H^+$	17,2(2)
$V^{3+} + 3HL \rightleftharpoons VL_3 + 3H^+$	24,62(6)
$V^{3+} + 3HL \rightleftharpoons H_2VL_3^{2+} + H^+$	34,28(5)
$V^{3+} + 3HL \rightleftharpoons H_3VL_3^{3+}$	37,96(6)
Dispersión $s(\theta_B)$	0,11 ₃

θ_B : Número promedio de moles de protones asociados por mol de metal

* Constante determinada con $(100 (3\sigma)/\beta_{pqrs}) > 20\%$

Se puede apreciar en las **tablas 15-17**, la formación de las mismas especies para los diferentes aminoácidos estudiados por Lawrence H. Christian ⁵⁰, en donde además los valores de las constantes de estabilidad son muy similares entre si, probablemente consecuencia de la similitud existente en la química de estos aminoácidos. Mientras que para el sistema H^+ -V(III)-fenilalanina se puede observar en la **tabla 18**, que existe gran diferencia en los valores reportados por Mariana Sulbaran⁶⁸ consecuencia de que los resultados fueron obtenidos a partir de la especie totalmente desprotonada a través de la ecuación [5].

1.7. Antecedentes bibliográficos de los diferentes sistemas ternarios en estudio.

No existe bibliografía sobre la formación de complejos ternarios de V(III)-ácido dipicolínico y los aminoácidos serina, treonina, metionina y fenilalanina; de allí la motivación para la realización de este trabajo.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Ley de acción de masas

La ley de acción de masas fue establecida en el año 1867 por los científicos Cato Guldberg y Peter Waage, los que basándose en el principio de Le Chatelier, ofrecieron una descripción cuantitativa del equilibrio de una reacción y la expresaron en forma de ley

La interacción de varios reactantes H, B, C y L para formar uno o varios complejos de forma $H_pB_qC_rL_s$, brevemente (p, q, r, s), según la reacción de equilibrio [6], en disolución acuosa, se cuantifica a través de la ley de acción de masas (LAM) [7], donde h, b, l, s son las concentraciones en el equilibrio del ácido, metal y ligandos; p, q, r y s son los coeficientes estequiométricos del ácido, metal y ligandos, c_{pqrs} es la concentración en el equilibrio de un complejo (p,q,r,s), β_{pqrs} la constante de formación del complejo $H_pB_qC_rL_s$ y ϕ_{pqrs}^{-1} el producto de los coeficientes de actividad media.⁸⁵



$$c_{pqrs} = \Phi_{pqrs}^{-1} \beta_{pqrs} h^p b^q c^r l^s \quad [7]$$

La ley de acción de masas permite realizar cálculos y predicciones sobre el equilibrio químico de una reacción; ya que establece que para una reacción reversible en equilibrio, en condiciones de presión y temperatura determinadas, una relación determinada de concentraciones de reactivos y productos adquieren un valor constante, es decir, predomina una especie determinada. De lo anterior deriva la importancia de conocer las concentraciones en equilibrio de las especies existentes en un sistema en solución.⁸⁵

2.2. Escala de actividades y constantes de estabilidad

En disoluciones de un electrolito inerte y con altas concentraciones del mismo, tanto los coeficientes de actividad de los reactivos y complejos permanecen constantes e iguales a uno ($\Phi_{pqr} = 1$), siempre que la concentración de las especies reaccionantes y los productos mantengan un nivel por debajo del 20% de la concentración de los iones del medio iónico.⁸⁶ Debido a esto es posible trabajar con concentraciones en lugar de actividades en las expresiones termodinámicas como la Ley de acción de Masas [7], la Ecuación de Nernst, etc., lo cual ha permitido en los últimos años que en el estudio de equilibrios complicados sea empleado el método del medio iónico inerte. Cuando se trabaja en soluciones acuosas, el coeficiente de actividad Φ_{pqr}^{-1} se hace igual a uno conforme se disminuye notablemente la concentración, es decir, se tiene una dilución infinita; análogamente, en la escala de medio iónico inerte, los coeficientes de actividad se hacen iguales constantes (como se muestra en la **figura 12**) y por definición iguales a la unidad, según la composición de la disolución se acerca a la del medio iónico.⁸⁷

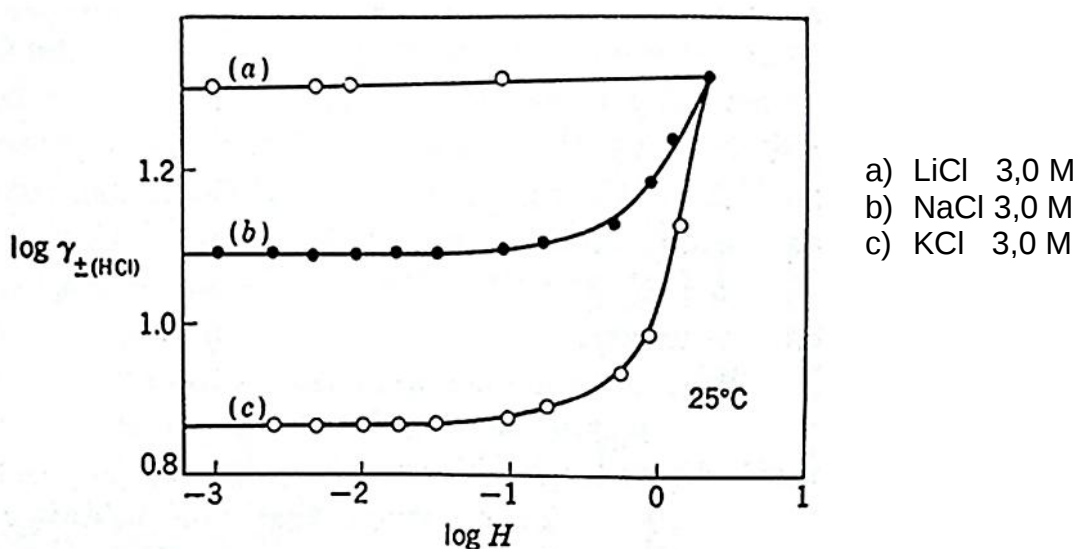


Figura 12. Variación del $\log \gamma$ con la concentración de HCl en diferentes medios con la misma fuerza iónica.⁸⁸

Las reacciones que forman los complejos metálicos, generalmente, ocurren en etapas sucesivas, y cada una posee una constante de equilibrio K_i . Las constantes de equilibrio sucesivas K_i son denominadas constantes de estabilidad, porque cuanto mayor sea su valor, mayor será la concentración del complejo al alcanzar el estado de equilibrio, es decir, son una medida de la magnitud de la asociación de los reactantes.¹⁰

Termodinámicamente, la constante de equilibrio de una reacción es una medida de la cantidad de calor liberado y de la variación de entropía que tuvo lugar durante la misma. Cuanto mayor sea la cantidad de calor que se libera, mayor será la estabilidad de los productos de reacción. Mientras mayor sea el desorden de los productos en relación con los reactivos, mayor será el aumento de entropía que acompaña a la reacción así como también la estabilidad de los productos.¹⁰ La constante de estabilidad relaciona estos cambios de energía, mediante la ecuación [8].

$$\Delta G_{pqr} = -RT \ln \beta_{pqr} \quad [8]$$

Los cambios de entropía involucrados en la formación de complejos, pueden calcularse a través de la ecuación [9]. Tales cambios derivan de la energía de solvatación, así como también de los cambios energéticos producidos por la ruptura de enlaces en los reactantes y la formación de nuevos enlaces en los complejos resultantes.^{10,89}

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{pqr} - \Delta G_{pqr}}{T} \quad [9]$$

Por otra parte, la estabilidad de muchos complejos también se puede explicar mediante un simple modelo electrostático, lo cual permite predecir el calor de reacción producido durante la formación de un complejo. La actividad de una sustancia en una disolución es una medida de la tendencia de la sustancia a escapar de la disolución a otras disoluciones con menor actividad. Finalmente el

coeficiente de actividad es una medida del grado de divergencia del comportamiento de la sustancia con respecto al ideal; este coeficiente depende del radio y la carga del ión, la temperatura de la disolución y la concentración del electrolito.^{10,89}

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Determinar las constantes de formación de los complejos ternarios del sistema V(III)-ácido dipicolínico con los aminoácidos (serina, treonina, metionina y fenilalanina) en KCl 3,0 M a 25°C mediante medidas de *fem* (H).

3.2. Objetivos específicos

- Determinar las constantes de formación de complejos ternarios del sistema H^+ -V(III)- ácido dipicolínico- serina, empleando medidas de *fem* (H) en KCl 3,0 M a 25°C.
- Determinar las constantes de formación de complejos ternarios del sistema H^+ -V(III)- ácido dipicolínico- treonina, empleando medidas de *fem* (H) en KCl 3,0 M a 25°C.
- Determinar las constantes de formación de complejos ternarios del sistema H^+ -V(III)- ácido dipicolínico- metionina, empleando medidas de *fem* (H) en KCl 3,0 M a 25°C.
- Determinar las constantes de formación de complejos ternarios del sistema H^+ -V(III)- ácido dipicolínico- fenilalanina, empleando medidas de *fem* (H) en KCl 3,0 M a 25°C.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos

- HCl, KOH ampollas Fixanal Riedel de – Haën 0,1 M.
- KCl Riedel de – Haën.
- Serina, treonina, metionina, fenilalanina y ácido dipicolínico Merck.
- VCl_3 Merck.
- N_2 libre de O_2 y CO_2 .
- Agua tridestilada.

4.2. Disoluciones

{mi} $\equiv$ disolución de medio iónico KCl 3,0 M. Se preparó por pesada de KCl seco, una disolución y su aforó en atmósfera de N_2 .

{OH} $\equiv$ disolución de K (OH, Cl) 3,0 M, A_0 M en OH^- , se realizó por pesada de KCl, posterior adición de la ampolla de KOH, luego se aforó en atmósfera de N_2 y se normalizó frente a ftalato ácido de potasio utilizando fenolftaleína como indicador.

{H} $\equiv$ disolución de (K, H) Cl 3,0 M, H_0 M en H^+ , se preparó igualmente por pesada de KCl, posterior adición de la ampolla de HCl, se aforó en atmósfera de N_2 y se normalizó frente a la solución de KOH.

{V³⁺} $\equiv$ disolución de V(III) se preparó por pesada de la sal VCl_3 . Para prevenir la hidrólisis de la solución madre de VCl_3 , se añadió HCl, y fue mantenida en atmósfera de H_2 en presencia de una malla de Pt-platinada, para evitar la oxidación de la solución de V(III) a V(IV).

Para el caso de los ligandos, se prepararon disoluciones madres de cada uno de ellos en KCl 3,0 M. Los ligandos se emplearon por pesada directa del producto comercial.

4.3. Instrumento de medida

- Vaso de reacción (100 mL) Metrohm EA 876-20.
- *pH*-metro Orion modelo 520 A.
- Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer PH C2401-8.
- Frascos lavadores de N₂.
- Material volumétrico calibrado.
- Reactor Metrohm con tapa ajustable de 5 bocas y chaqueta termostatizable.
- Balanza AdventurerOhaus de apreciación 0,0001gr.
- Pipetas Corning de 2; 4; 5; 10; 15; 50 y 100 mL.
- Bureta Kimax de 25 mL.
- Agitador magnético de 1”.
- Controlador de temperatura Cole-Parmer Polystat.

El vaso de reacción de paredes dobles es de vidrio pirex de 100mL y es termostatizado a 25°C. El sistema de medidas de *fem* (H) utilizado fue el siguiente: ³²

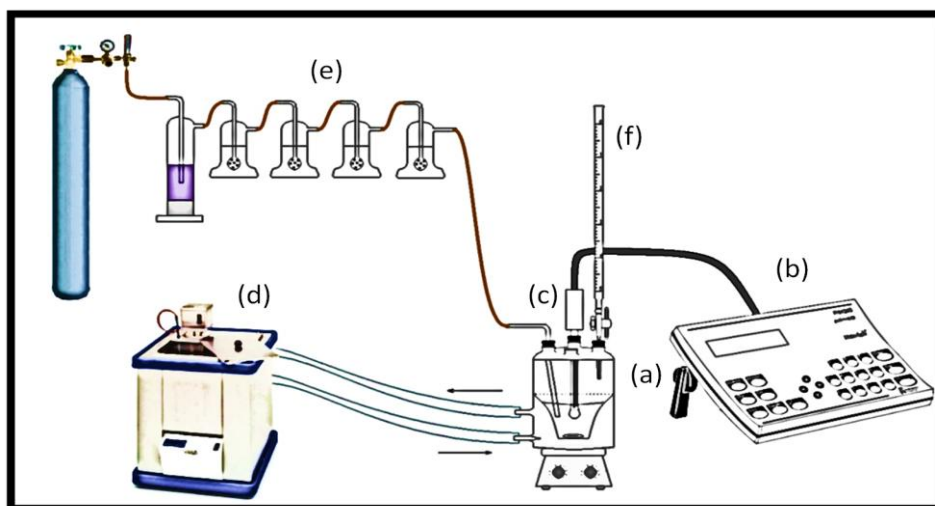


Figura 13. Esquema del sistema de medidas de *fem* (H). (a) vaso de reacción de 100mL Metrohm EA 876-20, (b) pH-metro, (c) pila [9], (d) termostato de agua, (e) frascos lavadores, paso de gas N₂, (f) bureta.

4.4. Medidas de *fem* (H)

La medida de *fem* (H) es el método más conveniente para la determinación de constantes de estabilidad debido a que permite medir al menos una de las concentraciones en equilibrio de las especies iónicas en disolución con gran exactitud y sin suposiciones. En este trabajo la concentración de los iones H^+ en equilibrio h se determinó mediante la pila [10], donde REF=KCl 3,0 M / KCl 3,0 M, AgCl/Ag;



S = disolución problema en equilibrio y EV = electrodo de vidrio.

A 25 °C el potencial (mV) de la pila [10] viene dado por la ecuación [11], siendo E_o el potencial normal y j , una constante relacionada con el potencial de la unión líquida //.

$$E = E_o + j h + 59,16 \log h \quad [11]$$

Ahora bien, en disoluciones que sólo contengan ácido o base fuerte, se cumple el balance de H^+ [12].⁹⁰

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

A $pH < 7$ se tiene que $h = H$ y la ecuación [11] se transforma en la [13].

$$E - 59,16 \log H = E_o + j H \quad [13]$$

En consecuencia, se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila [10], valorando una alícuota de la solución {H} por adiciones sucesivas de la disolución {OH}, hasta alcanzar el punto de equivalencia.⁹¹

4.5. Procedimiento de medida

Las medidas de fem (H) se realizaron valorando la solución contenida en el vaso de reacción, con alícuotas sucesivas de otra solución que se añadió desde una bureta.

La disolución del reactor se mantuvo agitada magnéticamente bajo atmósfera de N_2 , libre de CO_2 y O_2 , burbujeando el gas a través de una serie de frascos lavadores, con lo que se mantuvo la presión de vapor del medio iónico, respectivamente. Tanto el equipo, como el operador se mantuvieron en un ambiente termostatzado a $25^\circ C$.

Los experimentos realizados constaron de dos etapas:

Etapas 1: referente a la calibración de electrodo; consistió en 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 que se alcanzó el punto de equivalencia.

La etapa 2, fue dependiente del sistema en estudio.

Etapas 2 (sistema H^+ -ligando): una vez culminada la etapa de calibración del electrodo se añadió una alícuota de ligando (H_2C o HL) y una alícuota de la disolución de HCl con el fin de protonar totalmente al ligando, se valoró la disolución resultante con adiciones sucesivas de la disolución de {OH} a partir de lo cual se obtuvieron valores de $\log \beta$, que posteriormente dieron lugar a los valores de constantes de acidez.

Etapas 2 (sistema H^+ -V(III)-ácido dipicolínico-aminoácido): igualmente al culminar la etapa de calibración del electrodo se añadió en el reactor una alícuota de la disolución de HCl, una alícuota (5 mL) de V(III), una alícuota de ácido dipicolínico y

una alícuota de ligando HL (serina, treonina, metionina o fenilalanina) respectivamente, valorando posteriormente la disolución resultante con adiciones sucesivas de la disolución {OH}. A partir de esto se determinaron las constantes de formación de los complejos ternarios en términos de $\log \beta_{pqrs}$, teniendo en cuenta las distintas relaciones empleadas V(III) : ácido dipicolínico : aminoácido **R** = 1:1:1, 1:1:2 y 1:2:1.

4.6. Análisis de datos

Los datos experimentales $[H, B, C, L, E_0, j, (v, E)_{np}]_{ns}$ donde $ns = n^\circ$ de experimentos, $np = n^\circ$ de puntos en cada experimento, se trataron utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.⁹²

Para la etapa 1, los valores de E_0 y j de la pila [10] se obtuvieron por minimización de la siguiente función:

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

Los datos de la *etapa 2* se analizaron mediante el programa LETAGROP,⁹² minimizando la función [14] donde, $Z_B = (h - H)/B$ y $Z_C = (h - H)/C$ es el n° medio de protones disociados por mol de metal y ligando, respectivamente.

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

Z_C^* y Z_B^* representaron los valores calculados según el modelo de nk especies $(p, q, r, s, \beta_{pqrs})_{nk}$ en cada caso.

La suma de mínimos [15], se pudo considerar como una función [16] de las constantes de estabilidad β_{pqrs} 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 **H**, **B**, **L** y **C** de cada uno de los reactivos involucrados:

$$U = U ((\beta_{pqrs})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [16]$$

Variando sistemáticamente la combinación de nk especies y nks errores, se pudo encontrar el modelo $(p, q, r, s \beta_{pqrs})_{nk}$ que en el último término pudo incluir todas las especies posibles, hasta que se alcanzó un mínimo para [16] o bien para la desviación típica o estándar [17], siendo n el número de puntos experimentales.

$$\sigma(Z) = \sqrt{\frac{U}{n - nk}} \quad [17]$$

4.7. Medidas espectrofotométricas UV – visible

Se realizaron medidas espectrofotométricas para seguir la reacción de formación de los complejos, aprovechando que el ion V(III) absorbe en la región visible del espectro.

Basados en los diagramas de distribución de especies de cada sistema, se escogió los valores de pH en los cuales la solución mostraba los equilibrios entre las especies, con la finalidad de observar de manera cualitativa el comportamiento del espectro de absorción.

Se realizaron titulaciones potenciométricas para las relaciones M:L:L= 1:1:1, 1:1:2 y 1:2:1 de los ligandos en estudio y para diferentes valores de pH , se tomo el espectro de absorción UV-visible mediante un barrido de longitud de onda de 250 a 900 nm. El análisis se fundamentó en la posición e intensidad de las bandas.

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

5.1 Constantes de acidez de los ligandos

5.1.1 Sistema H^+ - ácido dipicolínico- (H_2C)

Las constantes de acidez del ligando se estudió empleando el siguiente nivel de reacción:



Donde:

p: número de protones disociados

H_nC : forma abreviada del ligando y nivel de referencia

n: es un valor que dependerá de la cantidad de protones que pueden disociarse. En este caso, $n=2$ partiendo de la especie neutra.

Los datos del sistema H^+ -ácido dipicolínico (H_2C) fueron analizados empleando el programa computacional LETAGROP minimizando la función Z_c [15]. En la **figura 14** se observan los resultados obtenidos en términos de la función Z_c vs pH , en donde Z_c representa el número promedio de moles de protones disociados por mol de ligando, utilizando el nivel de reacción [18] con $n=2$. Esta curva de trazo continuo fue construida a partir de los valores de las constantes de formación dadas en la **tabla 19** y los puntos son los valores experimentales.

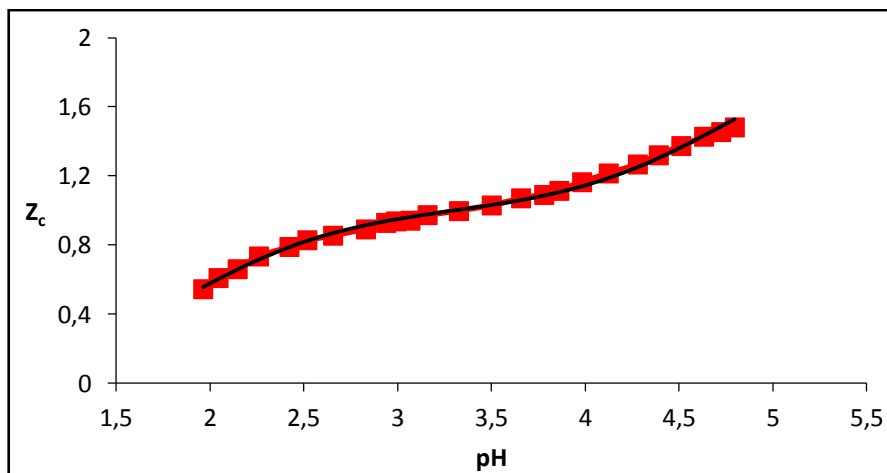


Figura 14. Gráfico de $Z_c(pH)$ del sistema H^+ - H_2C (ácido dipicolínico) en KCl 3,0 M a 25°C.

De la gráfica anterior se observa un buen ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales, donde la especie H_2C puede perder dos protones sucesivos para convertirse en la especie HC^- y el ion C^{2-} respectivamente.

Tabla 19. Constantes de acidez del sistema $H^+ - H_2C$ (ácido dipicolínico) en términos de $\log \beta_{poro}$ y pK_a en KCl 3,0 M a 25°C.

Reacción	$\log \beta_{poro}(3\sigma)$	$pK_a(3\sigma)$
$H_2C \rightleftharpoons HC^- + H^+$	-1,87(3)	1,87(3)
$H_2C \rightleftharpoons C^{2-} + 2H^+$	-6,62(4)	4,75(4)
Dispersión (σ)	0,017	

La especie H_2C (**tabla 19**), corresponde a la forma zwitterionica del ácido dipicolínico. El pK_a perteneciente al equilibrio H_2C/HC^- corresponde a la segunda desprotonación del grupo carboxílico, mientras que el equilibrio HC^-/C^{2-} corresponde a la desprotonación del grupo piridina. Para el ácido dipicolínico, la primera desprotonación H_3C^+/H_2C tiene un $pK_a=0,49$,⁹³ sin embargo, es imposible medirlo con un electrodo de vidrio, debido a la gran contribución del potencial de unión líquida.

A partir de los valores de las constantes mostradas en la **tabla 19** se construyó el diagrama de distribución de especies de este sistema utilizando el programa computacional Hyss, **figura 15**.

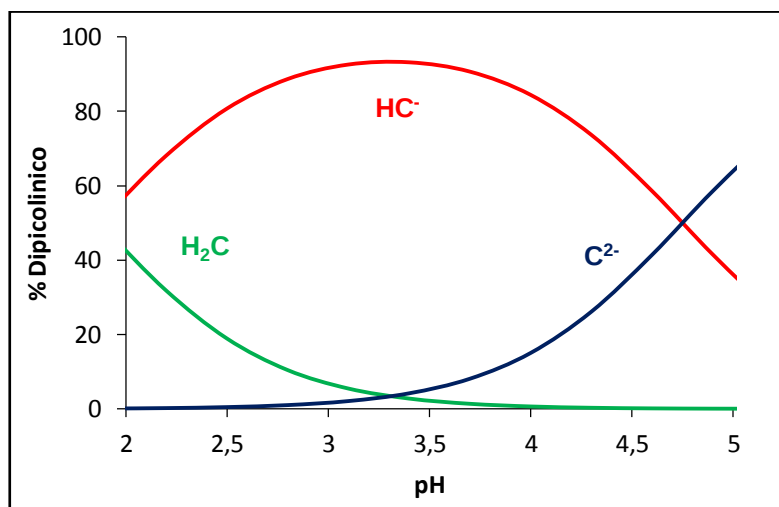


Figura 15. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+-H_2C (ácido dipicolínico) en KCl 3,0M a 25°C.

En el diagrama de distribución de especie de la **figura 15**, no es posible apreciar la intersección de las curvas H_2C y HC^- correspondiente al primer valor de pK_a , concerniente a la segunda desprotonación del grupo carboxílico, sin embargo en el intervalo $2 \leq pH \leq 4,8$, se encuentra la especie HC^- en gran proporción la cual pierde un protón a $pH=4,8$ para convertirse finalmente en la especie totalmente desprotonada C^{2-} .

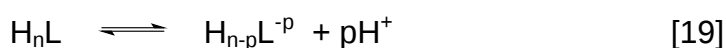
En la **tabla 20**, se muestran a modo comparativo los valores de pK_a obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía para el ácido dipicolínico, observando cierta correspondencia entre los mismos, sobretodo en el segundo valor de pK_a , mientras que en el primer valor de pK_a existe una gran diferencia entre el valor obtenido en este trabajo y los reportados en la bibliografía, probablemente debido a errores experimentales.

Tabla 20. Tabla comparativa de valores de pK_a reportados en la bibliografía para el ácido dipicolínico (H_2C) en KCl 3,0 M a 25°C y los obtenidos en este trabajo.

Equilibrio	pK_a	pK_a	pK_a	pK_a
$H_2C \rightleftharpoons HC^- + H^+$	2,55(1)	-	2,56(3)	1,87(3)
$H_2C \rightleftharpoons C^{2-} + 2H^+$	4,71(2)	4,64(2)	4,73(3)	4,75(4)
Dispersión	0,018	0,018	0,019	0,017
Referencia	4	32	81	Este trabajo

5.1.2 Sistema H^+ -serina (HL)

Similar al sistema anterior, los datos fueron analizados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP utilizando el nivel de reacción [19] con $n=1$ partiendo de la especie neutra.



La **figura 16** muestra los valores de la función $Z_L(pH)$, en donde Z_L representa el número promedio de moles de protones disociados por mol de ligando. La curva de trazo continuo fue construida suponiendo el modelo de especies dado en la **tabla 21**, donde se muestran las constantes de acidez en términos de $\log \beta_{p00s}$ y pK_a , y los puntos representan los datos experimentales. Se observa un buen ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales.

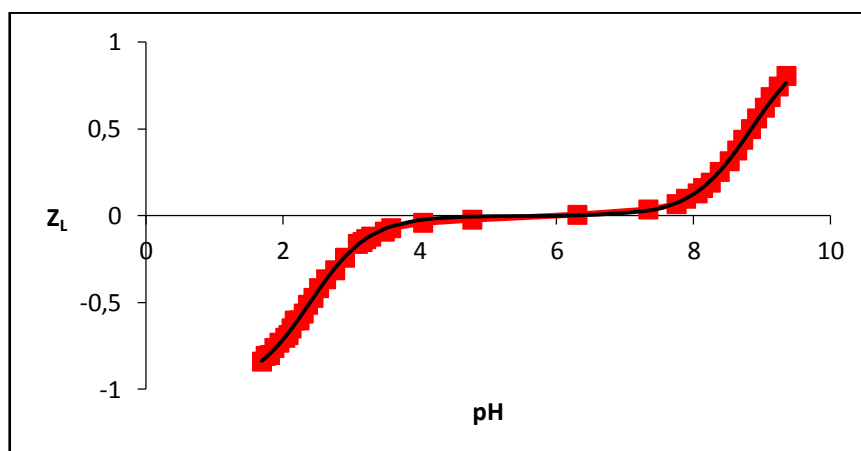


Figura 16. Gráfico de $Z_L(pH)$ del sistema H^+ - HL (serina) en KCl 3,0 M a 25°C.

Tabla 21. Constantes de acidez en términos de $\log \beta_{p00s}$ y pK_a , del sistema $H^+ - HL$ (serina) en KCl 3,0 M a 25°C.

Reacción	$\log \beta_{p00s}(3\sigma)$	$pK_a(3\sigma)$
$HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	2,29(2)	2,29(2)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	-8,76(2)	8,76(2)
Dispersion (σ)	0,013	

A partir de los valores de las constantes de acidez mostradas en la **tabla 21** fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema.

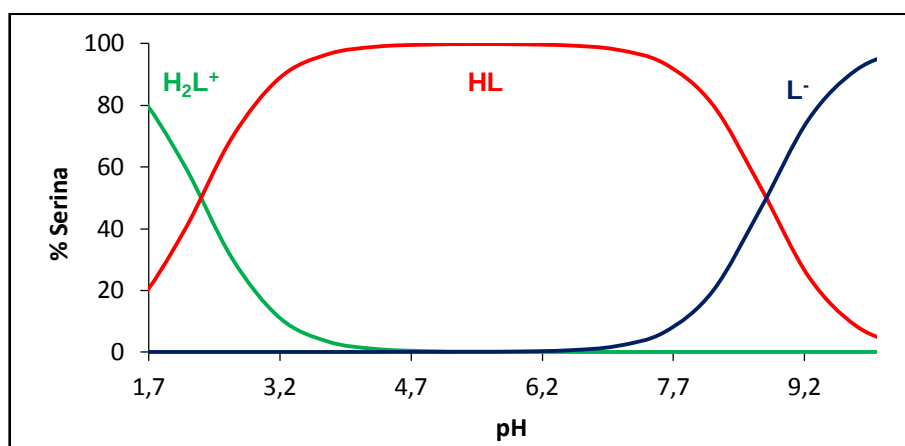


Figura 17. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - HL$ (serina) en KCl 3,0 M a 25°C.

De la figura anterior se observa que la especie protonada H_2L^+ predomina a valores de pH muy ácidos. El primer valor de pK_a corresponde a la desprotonación del grupo carboxílico para convertirse en la especie HL en el intervalo $1,7 \leq pH \leq 2,2$ (intersección de las curvas de las especies H_2L y HL), y el pK_{a2} corresponde a la disociación del grupo amino protonado, convirtiéndose en la especie L^- en el intervalo $2,2 \leq pH \leq 8,7$.

A modo comparativo en la **tabla 22** se observan los valores de pK_a de la serina reportados en la bibliografía y los valores obtenidos en este trabajo.

Tabla 22. Tabla comparativa de los valores de pK_a reportados en la bibliografía para la serina (HL), en KCl 3,0 M a 25°C y los obtenidos en este trabajo.

Equilibrio	pK_a	pK_a	pK_a	pK_a
$HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	2,58(1)	2,52(5)	2,72(3)	2,29(2)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	9,36(3)	9,49(1)	9,38(4)	8,76(2)
Dispersión	0,014	0,009	0,060	0,013
Referencia	48	49	50	Este trabajo

Se observa que existe una pequeña diferencia entre los valores reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo, lo que puede ser atribuido a errores experimentales. Sin embargo, el primer valor de pK_a está dentro del mismo orden de magnitud.

5.1.3 Sistema H^+ -treonina (HL)

El análisis de los datos de este sistema se realizó de la misma forma que el sistema anterior, empleando nuevamente el programa de mínimos cuadrados LETAGROP utilizando el nivel de reacción [19] con $n=1$.

La **figura 18** muestra los valores de la función $Z_L(pH)$. La curva de trazo continuo fue construida suponiendo el modelo de especies dado en la **tabla 23**, donde se muestran las constantes de acidez en términos de $\log \beta_{p00s}$ y pK_a , y los puntos representan los datos experimentales. Se observa un buen ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales.

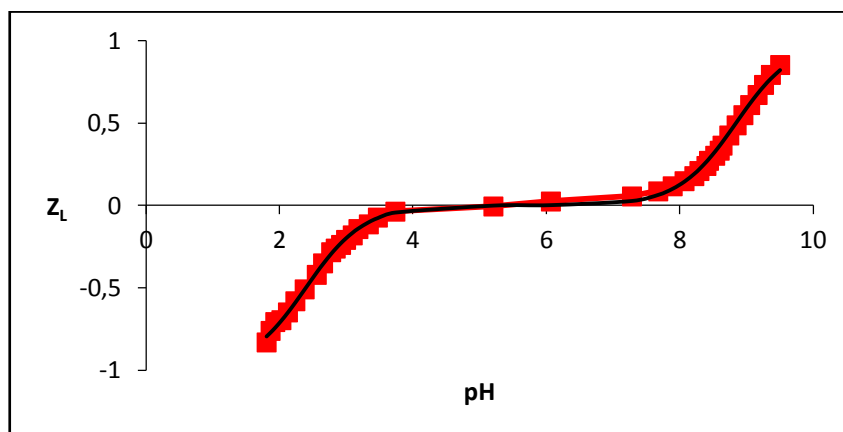


Figura 18. Gráfico de $Z_L(pH)$ del sistema $H^+ - HL$ (treonina) KCl 3,0 M a 25°C.

Tabla 23. Constantes de acidez en términos de $\log \beta_{p00s}$ y pK_a , del sistema $H^+ - HL$ (treonina) en KCl 3,0 M a 25°C.

Reacción	$\log \beta_{p00s}(3\sigma)$	$pK_a(3\sigma)$
$HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	2,40(2)	2,40(2)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	-8,85(2)	8,85(2)
Dispersion (σ)	0,015	

A partir de los valores de las constantes de acidez dadas en la **tabla 23** fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema.

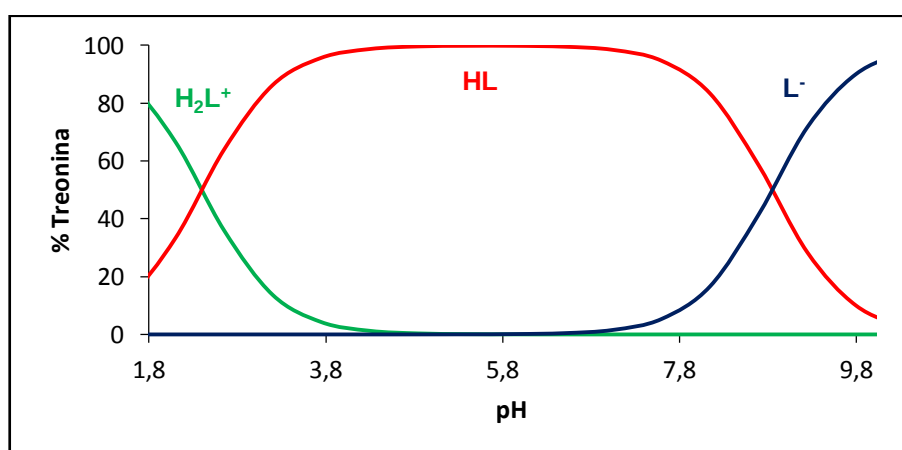


Figura 19. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - HL$ (treonina) en KCl 3,0 M a 25°C.

De la figura anterior se observa que la especie protonada H_2L^+ predomina a valores ácidos de pH . El primer valor de pK_a corresponde a la desprotonación del grupo carboxílico para convertirse en la especie HL en el intervalo $1,8 \leq pH \leq 2,4$, y el pK_{a2} corresponde a la disociación del grupo amino protonado, convirtiéndose en la especie L^- en el intervalo $2,4 \leq pH \leq 8,7$.

A modo comparativo en la **tabla 24** se observan los valores de pK_a de la treonina reportados en la bibliografía y los valores obtenidos en este trabajo.

Tabla 24. Tabla comparativa de los valores de pK_a reportados en la bibliografía para la treonina (HL), en KCl 3,0 M a 25°C y los obtenidos en este trabajo.

Equilibrio	pK_a	pK_a	pK_a	pK_a
$HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	2,74(3)	2,51(1)	2,56(2)	2,40(2)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	9,27(3)	9,25(1)	9,41(3)	8,85(2)
Dispersión	0,059	0,012	0,010	0,015
Referencia	50	58	59	Este trabajo

Se observa que existe cierta correspondencia entre los valores reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo.

5.1.4 Sistema H^+ -metionina (HL)

El análisis de los datos de este sistema se realizó de la misma forma que el sistema anterior, empleando nuevamente el programa de mínimos cuadrados LETAGROP utilizando el nivel de reacción [19] con $n=1$.

La **figura 20** muestra los valores de la función $Z_L(pH)$. La curva de trazo continuo fue construida suponiendo el modelo de especies dado en la **tabla 25**, y los puntos representan los datos experimentales. Se observa un buen ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales.

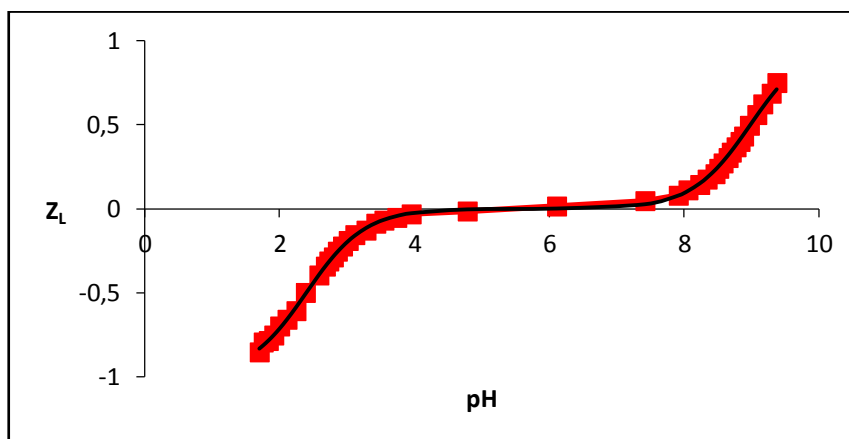


Figura 20. Gráfico de $Z_L(pH)$ del sistema $H^+ - HL$ (metionina) KCl 3,0 M a 25°C.

Tabla 25. Constantes de acidez en términos de $\log \beta_{p00s}$ y pK_a , del sistema $H^+ - HL$ (metionina) en KCl 3,0 M a 25°C.

Reacción	$\log \beta_{p00s}(3\sigma)$	$pK_a(3\sigma)$
$HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	2,40(2)	2,40(2)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	-8,99(2)	8,99(2)
Dispersion (σ)	0,013	

A partir de los valores de las constantes de acidez mostradas en la **tabla 25** fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema.

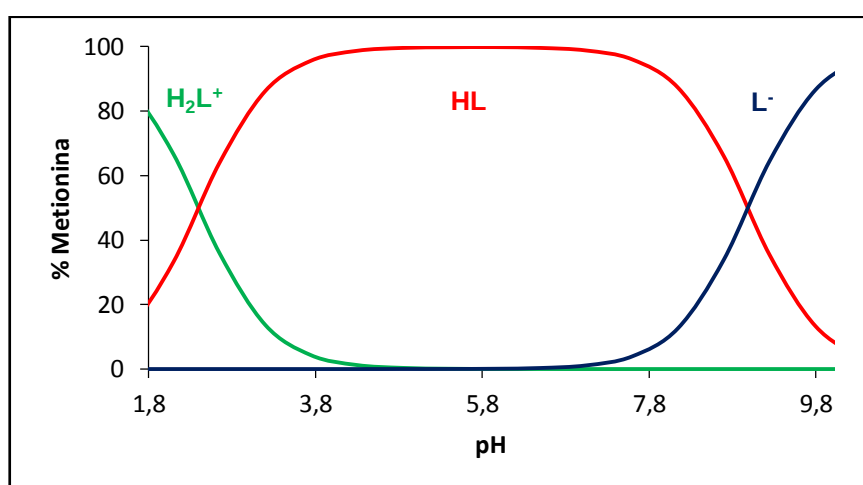


Figura 21. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - HL$ (metionina) en KCl 3,0 M a 25°C.

De la figura anterior se observa que la especie protonada H_2L^+ predomina a valores ácidos de pH . El primer valor de pK_a corresponde a la desprotonación del grupo carboxílico para convertirse en la especie HL en el intervalo $1,8 \leq pH \leq 2,4$, y el pK_{a2} corresponde a la disociación del grupo amino protonado, convirtiéndose en la especie L^- en el intervalo $2,4 \leq pH \leq 8,8$.

A modo comparativo en la **tabla 26** se observan los valores de pK_a de la metionina reportados en la bibliografía y los valores obtenidos en este trabajo.

Tabla 26. Tabla comparativa de los valores de pK_a reportados en la bibliografía para la metionina (HL), en KCl 3,0 M a 25°C y los obtenidos en este trabajo.

Equilibrio	pK_a	pK_a	pK_a	pK_a
$HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	2,70(2)	2,57(2)	2,48(5)	2,40(2)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	9,51(2)	9,55(1)	9,54(8)	8,99(2)
Dispersión	0,046	0.026	0,011	0,013
Referencia	50	65	66	Este trabajo

Se observa que existe cierta correspondencia entre los valores obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía, sobretudo en el primer valor de pK_a .

5.1.5 Sistema H^+ -fenilalanina (HL)

Este sistema fue analizado de la misma forma que los aminoácidos anteriores, empleando nuevamente el programa de mínimos cuadrados LETAGROP utilizando el nivel de reacción [19] con $n=1$.

La **figura 22** muestra los valores de la función $Z_L(pH)$. La curva de trazo continuo fue construida suponiendo el modelo de especies dado en la **tabla 27**, donde se muestran las constantes de acidez en términos de $\log \beta_{p00s}$ y pK_a , y los puntos representan los datos experimentales. Se observa un buen ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales.

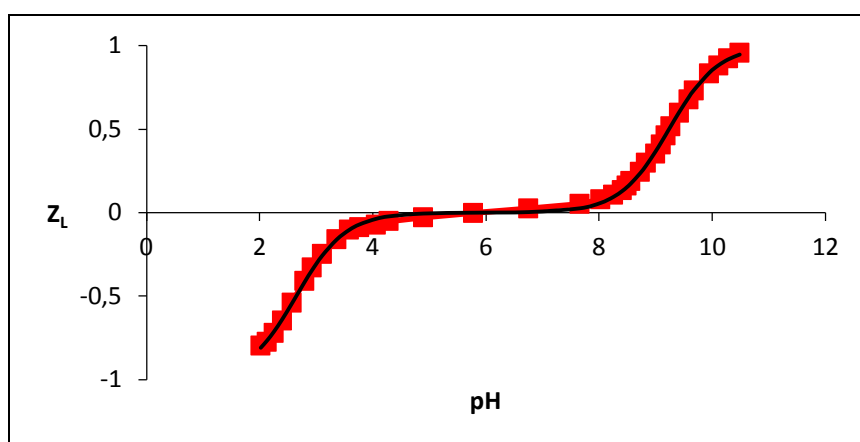


Figura 22. Gráfico de $Z_L(pH)$ del sistema H^+ -HL (fenilalanina) KCl 3,0 M a 25°C.

Tabla 27. Constantes de acidez en términos de $\log \beta_{p00s}$ y pK_a , del sistema H^+ - HL (fenilalanina) en KCl 3,0 M a 25°C.

Reacción	$\log \beta_{p00s}(3\sigma)$	$pK_a(3\sigma)$
$HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	2,65(3)	2,65(3)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	-9,24(3)	9,24(3)
Dispersion (σ)	0,014	

A partir de los valores de las constantes de acidez mostradas en la **tabla 27** fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema.

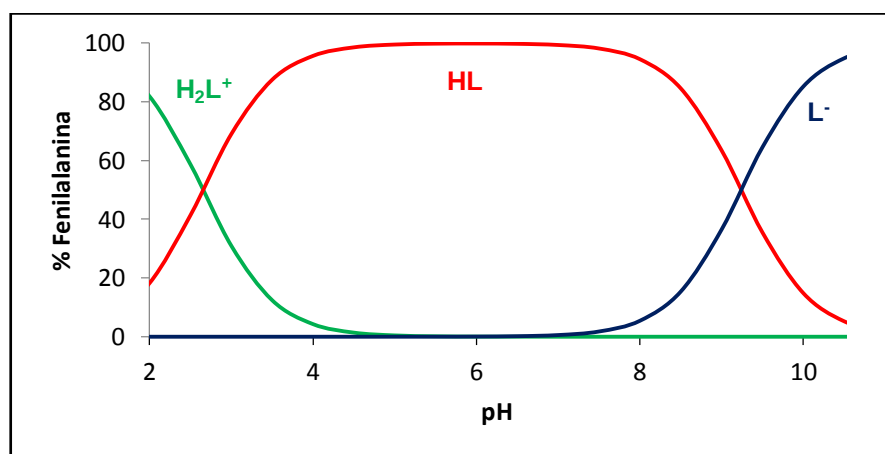


Figura 23. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - HL (fenilalanina) en KCl 3,0 M a 25°C.

De la figura anterior se observa que la especie protonada H_2L^+ predomina a valores ácidos de pH . El primer valor de pK_a corresponde a la desprotonación del grupo carboxílico para convertirse en la especie HL en el intervalo $2,0 \leq pH \leq 2,5$, y el pK_{a2} corresponde a la disociación del grupo amino protonado, convirtiéndose en la especie L^- en el intervalo $2,5 \leq pH \leq 9,0$.

A modo comparativo en la **tabla 28** se observan los valores de pK_a de la fenilalanina reportados en la bibliografía y los valores obtenidos en este trabajo.

Tabla 28. Tabla comparativa de los valores de pK_a reportados en la bibliografía para la fenilalanina (HL), en KCl 3,0 M a 25°C y los obtenidos en este trabajo.

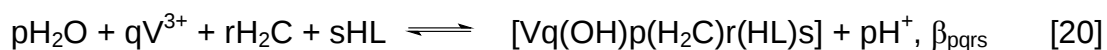
Equilibrio	pK_a	pK_a	pK_a	pK_a
$HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	2,53(3)	2,66(1)	2,58(2)	2,65(3)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	9,54(2)	9,43(3)	9,52(3)	9,24(3)
Dispersión	0,031	0,025	0,019	0,014
Referencia	68	74	75	Este trabajo

Se observa que existe similitud entre los valores de pK_a reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo para el aminoácido fenilalanina.

5.2. Constantes de formación de los complejos ternarios

Para el estudio de las constantes de formación de los complejos ternarios de V(III) con ácido dipicolínico y los distintos ligandos del tipo aminoácido, se emplearon diversas relaciones V(III)–ácido dipicolínico–aminoácidos; las cuales fueron $R = 1:1:1$, $1:1:2$ y $1:2:1$. Para cada una de estas relaciones se minimizó la función $Z_B(pH)$ empleando el programa computacional de mínimos cuadrados LETAGROP.

El estudio del sistema V(III)- H_2C (ácido dipicolínico)-HL(aminoácidos), se realizó bajo el siguiente esquema de reacción:



donde, H_2C representa el ácido dipicolínico, HL representa los aminoácidos estudiados, $[Vq(OH)p(H_2C)r(HL)s]$ son los complejos ternarios (p,q,r,s) y β_{pqrs} son las respectivas constantes de estabilidad.

5.2.1 Sistema H^+ - $V(III)$ - ácido dipicolínico (H_2C)- serina (HL)

Para el caso del sistema H^+ - $V(III)$ - H_2C - HL (serina), los experimentos se realizaron en el intervalo $1,5 \leq pH \leq 6,3$ debido a la precipitación de un producto insoluble a $pH \geq 6,3$. En la **figura 24** se muestran los datos de $Z_B(pH)$ donde Z_B representa el número de moles de protones disociados por mol de $V(III)$, los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo fue construida con el modelo y las constantes dadas en la **tabla 29**. Se observa un buen ajuste del modelo propuesto y los datos experimentales.

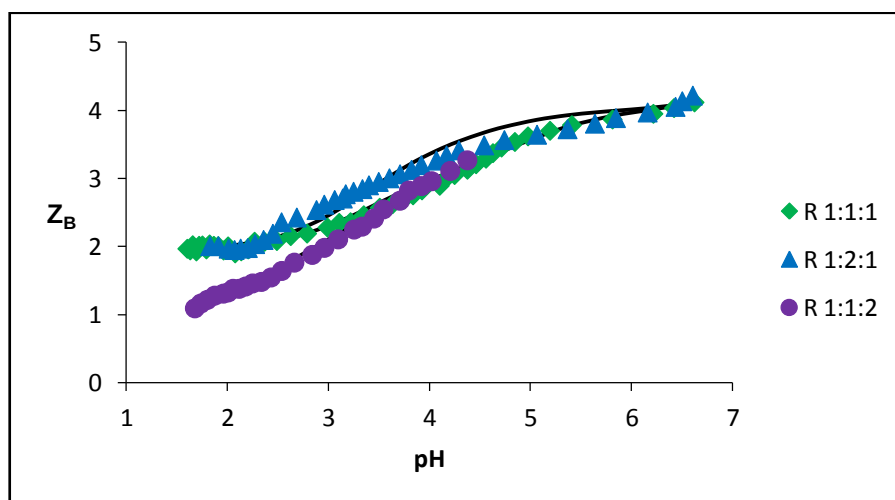


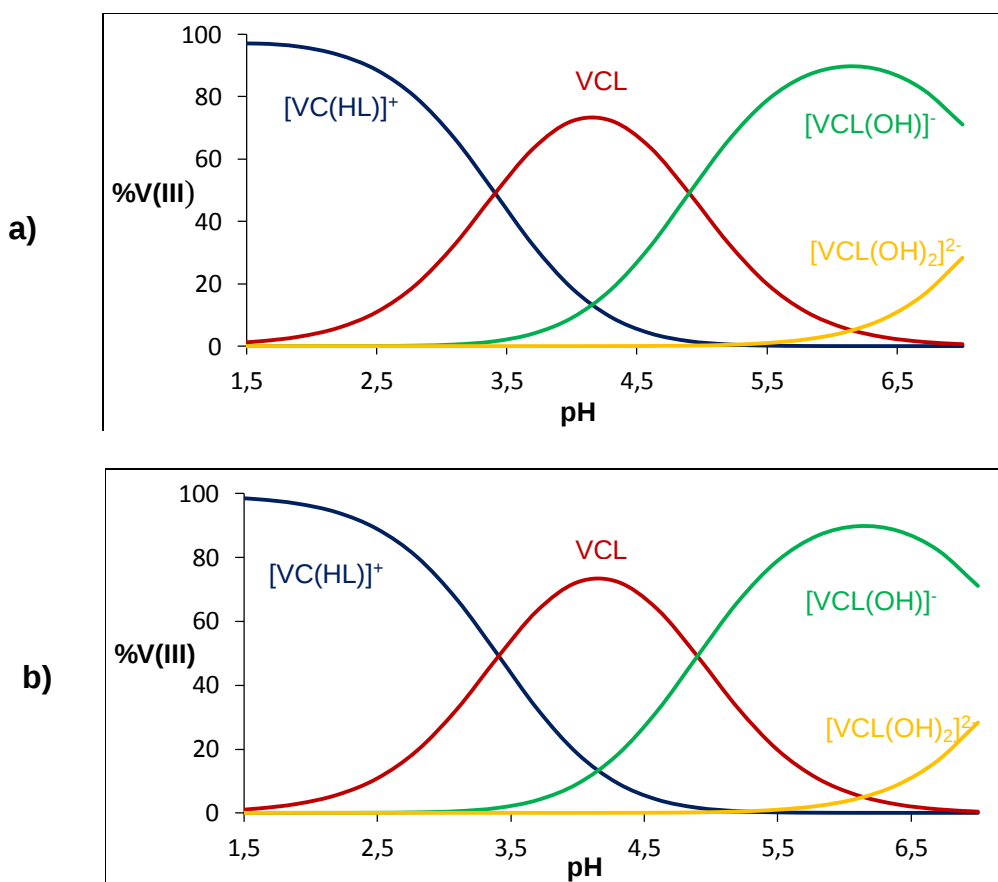
Figura 24. Gráfico de $Z_B(pH)$ del sistema ternario H^+ - $V(III)$ - H_2C - HL (H_2C = ácido dipicolínico y HL =serina) en KCl 3,0 M a $25^\circ C$.

Tabla 29. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqrs}$, del sistema ternario $H^+-V(III)-H_2C-HL$ (H_2C = ácido dipicolínico y HL =serina) en KCl 3,0 M a 25°C.

Reacción	$\log \beta_{pqrs}$
$V^{3+} + H_2C + HL \rightleftharpoons [VC(HL)]^+ + 2H^+$	8,61(8)
$V^{3+} + H_2C + HL \rightleftharpoons VCL + 3H^+$	5,2(1)
$V^{3+} + H_2C + HL + H_2O \rightleftharpoons [VCL(OH)]^- + 4H^+$	0,3(1)
$V^{3+} + H_2C + HL + 2H_2O \rightleftharpoons [VCL(OH)_2]^{2-} + 5H^+$	-7,1 (<-6,7)*
Dispersión (σ)	0,087

* Constante determinada con $(100 (3\sigma)/\beta_{pqrs}) > 20\%$

En la **tabla 29** se puede observar las respectivas constantes de formación de los complejos ternarios y a partir de estas han sido contruidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema, que se muestran a continuación, para las tres relaciones **R** empleadas:



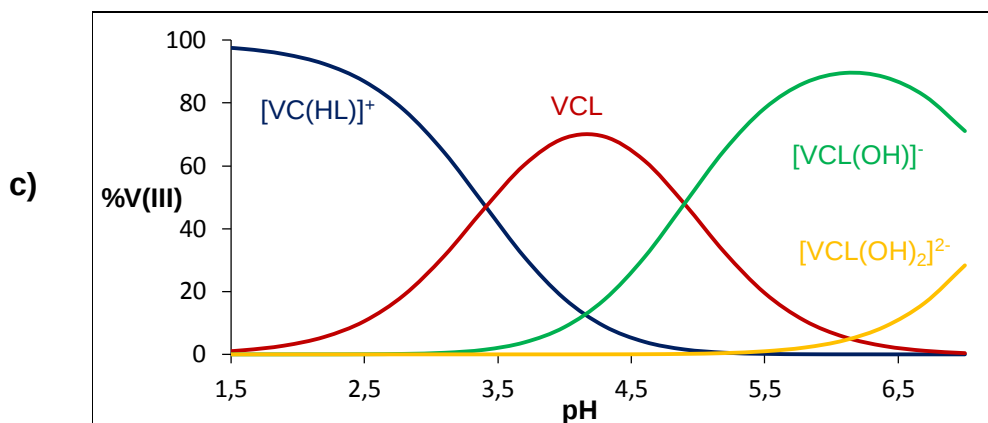


Figura 25. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-V(III)^-H_2C-HL$ (H_2C = ácido dipicolínico y HL = serina) en KCl 3,0 M a $25^\circ C$, para: **a) $R = 1:1:1$, b) $R=1:1:2$ y c) $R=1:2:1$**

En los diagramas de distribución de especies mostrados en la **figura 25** para cada una de las relaciones, se observa la especie protonada $[VC(HL)]^+$ en el intervalo $1,5 \leq pH \leq 3,2$, siendo el complejo que se encuentra en mayor proporción, mientras que en el intervalo correspondiente a $3,2 \leq pH \leq 5$ se forma el complejo VCL . A su vez se observa la existencia de los hidroxocomplejos, siendo el complejo $[VCL(OH)]^-$ el mayoritario a $pH > 5$, y a $pH > 6$ se forma en poca extensión el complejo $[VCL(OH)_2]^{2-}$.

Se aprecia también, que no existe mayor influencia de la proporción de las especies a medida que se aumenta el valor de la relación **R**, **figura 25**.

En cuanto a las estructuras de los complejos, se presume que para este sistema los complejos formados son heptacoordinados, siendo importante mencionar que en todos los complejos el dipicolinato ($dipic^{2-}$) actúa como ligando tridentado^{8,94}, mientras que en el caso del aminoácido serina se podría pensar que actúa como un ligando monodentado para la especie protonada $[VC(HL)]^+$, coordinado con el vanadio por el grupo carboxílico (COO^-), y en el resto de los complejos VCL ,

$[\text{VCL}(\text{OH})]^-$ y $[\text{VCL}(\text{OH})_2]^{2-}$ actúa como ligando bidentado coordinado por el N y COO^- .

Sin embargo, para confirmar los resultados de las mediciones potenciométricas, y tener un poco mas de conocimiento acerca del modo de coordinación del ligando, se caracterizaron las especies formadas en solución mediante mediciones espectrofotométricas en el UV-Visible. En la figura que se muestra a continuación, se presentan los espectros obtenidos a diferentes valores de pH, para la relación $R=1:1:1$.

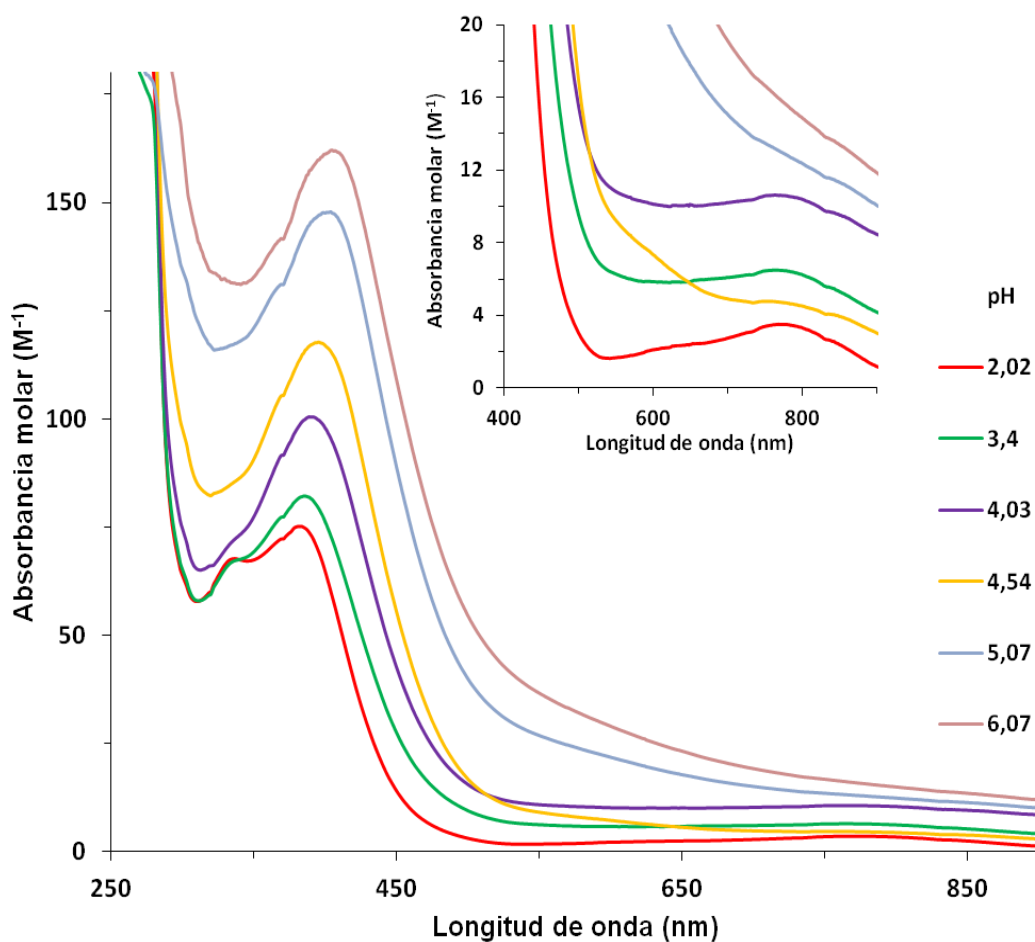


Figura 26. Espectro de absorción UV-visible, sistema $\text{H}^+ - \text{V}(\text{III}) - \text{H}_2\text{C} - \text{HL}$ (H_2C = ácido dipicolínico y HL = serina) en KCl 3,0 M a 25°C , para $R = 1:1:1$.

En el espectro de absorción mostrado en la **figura 26**, se observa una banda intensa en la región de 400nm, que aumenta cuando el pH se incrementa. Esta banda es la banda de transferencia de carga característica de la tricoordinación del dipicolinato a la del ion V(III). Por otro lado, para poder apreciar las bandas d-d se disminuyó la escala de absorción mostrada en el recuadro existente en esta figura, y en esta se logra apreciar la aparición de una banda a los 770nm, la cual se atribuye a la formación de complejos heptacoordinados, los cuales se observan a pH bajos.

En base a los resultados obtenidos a través las medidas de fem y las medidas espectrofotométricas se propone la formación de las estructuras siguientes para los diferentes complejos con el aminoácido serina.

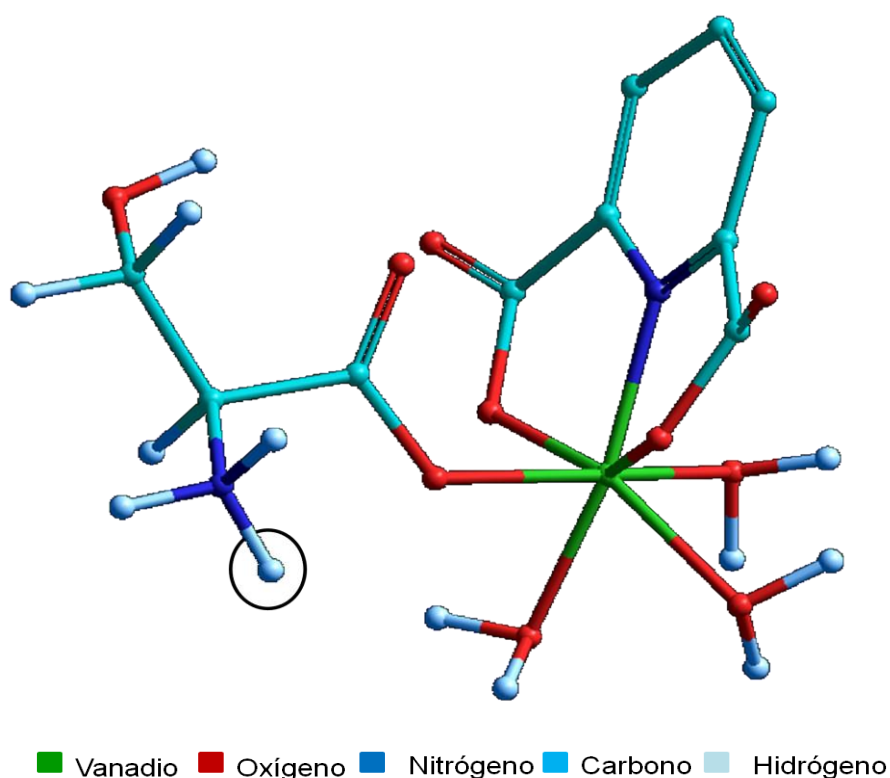
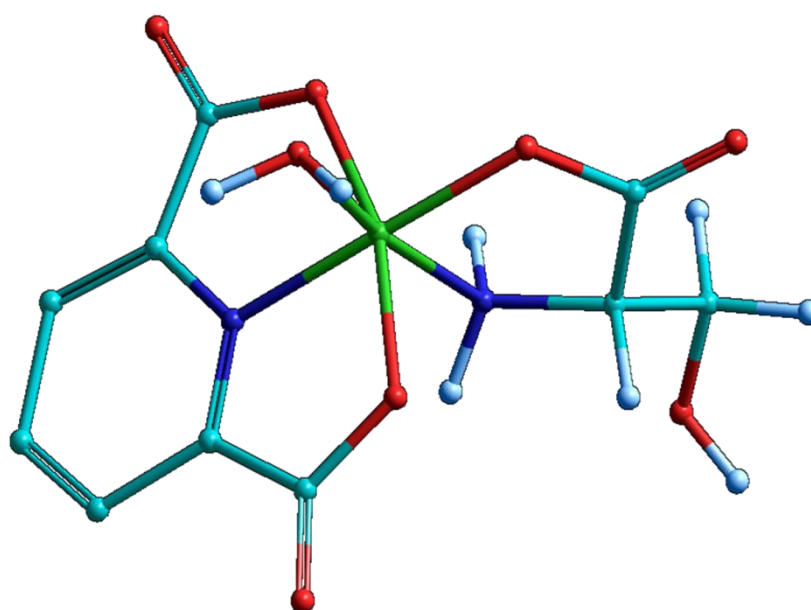
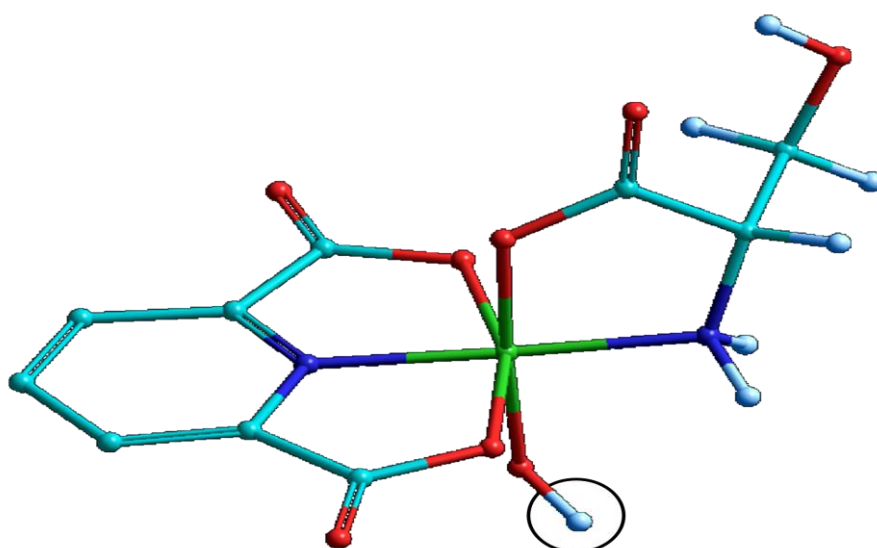


Figura 27. Posible estructura heptacoordinada del complejo $[VC(HL)]^+$ para el aminoácido serina.



■ Vanadio ■ Oxígeno ■ Nitrógeno ■ Carbono ■ Hidrógeno

Figura 28. Posible estructura hexacoordinada del complejo VCL para el aminoácido serina.



■ Vanadio ■ Oxígeno ■ Nitrógeno ■ Carbono ■ Hidrógeno

Figura 29. Posible estructura hexacoordinada del complejo $[VCL(OH)]^-$ para el aminoácido serina.

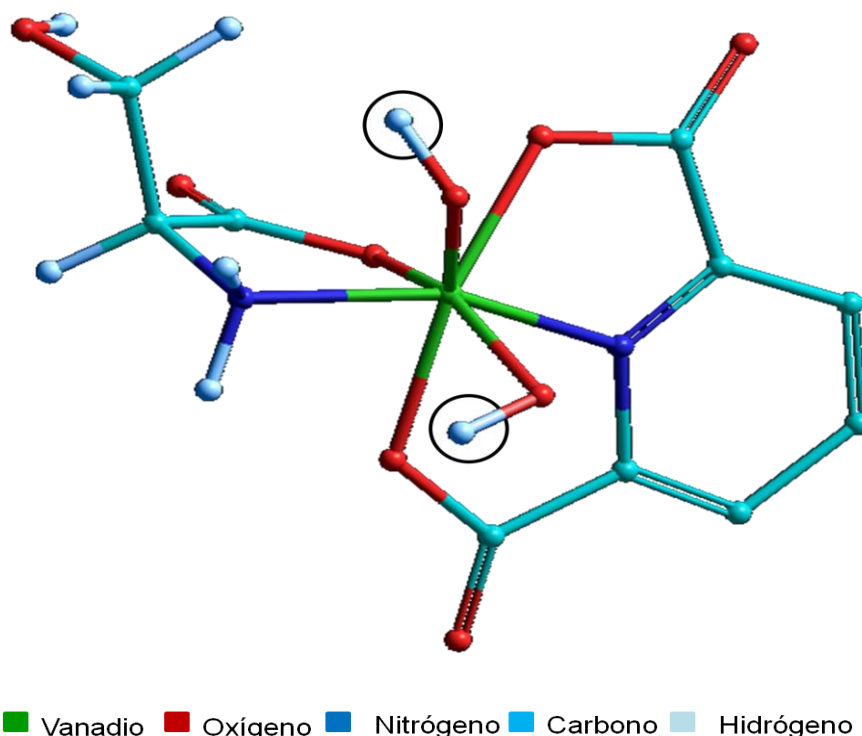


Figura 30. Posible estructura heptacoordinada del complejo $[\text{VCL}(\text{OH})_2]^{2-}$ para el aminoácido serina.

5.2.2 Sistema H^+ - V(III)- ácido dipicolínico (H_2C)- treonina (HL)

Los complejos ternarios para este sistema fueron estudiados en el intervalo $1,5 \leq \text{pH} \leq 6,6$, debido a la precipitación de un producto insoluble. Los datos recolectados fueron utilizados para determinar el modelo de formación de complejos (p,q,r,s) y sus respectivas constantes de estabilidad β_{pqrs} . El análisis de datos de fem (H) utilizando el programa computacional LETAGROP, indica la formación de los complejos mostrados en la **tabla 30**.

Tabla 30: Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqrs}$, del sistema ternario H^+ -V(III)- H_2C -HL (H_2C = ácido dipicolínico y HL=treonina) en KCl 3,0 M a 25°C

Reacción	$\log \beta_{pqrs}$
$V^{3+} + H_2C + HL \rightleftharpoons [VC(HL)]^+ + 2H^+$	8,66 (4)
$V^{3+} + H_2C + HL \rightleftharpoons VCL + 3H^+$	5,55(4)
$V^{3+} + H_2C + HL + H_2O \rightleftharpoons [VCL(OH)]^- + 4H^+$	0,83(6)
Dispersión (σ)	0,048

En la **figura 31** se muestran los datos de $Z_B(pH)$ donde Z_B representa el número de moles de protones disociados por mol de V(III), los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo fue construida con el modelo y las constantes dadas en la **tabla 30**. Para cada relación se observa un buen ajuste del modelo propuesto.

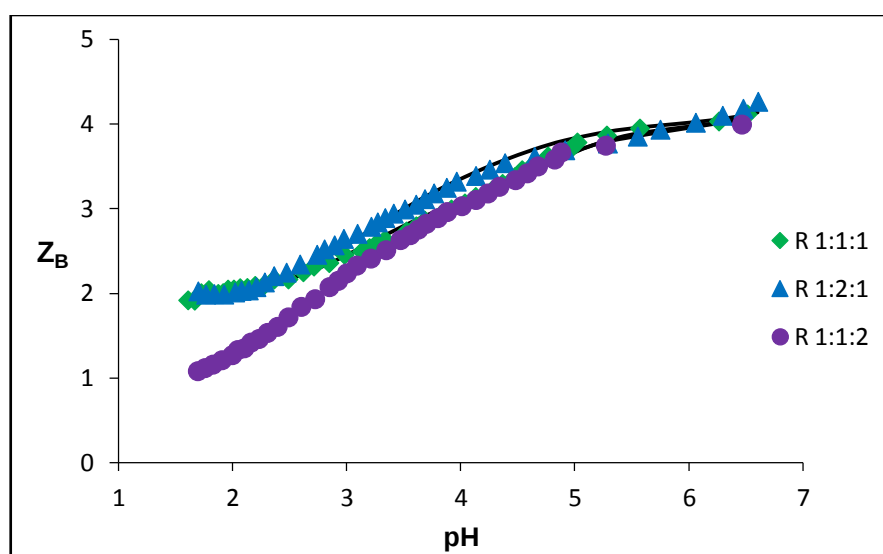


Figura 31. Gráfico de $Z_B(pH)$ del sistema ternario H^+ -V(III)- H_2C -HL (H_2C = ácido dipicolínico y HL=treonina) en KCl 3,0 M a 25°C.

Nuevamente a partir de los datos mostrados en la **tabla 30** fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema que se muestran a continuación, para las tres relaciones **R** empleadas:

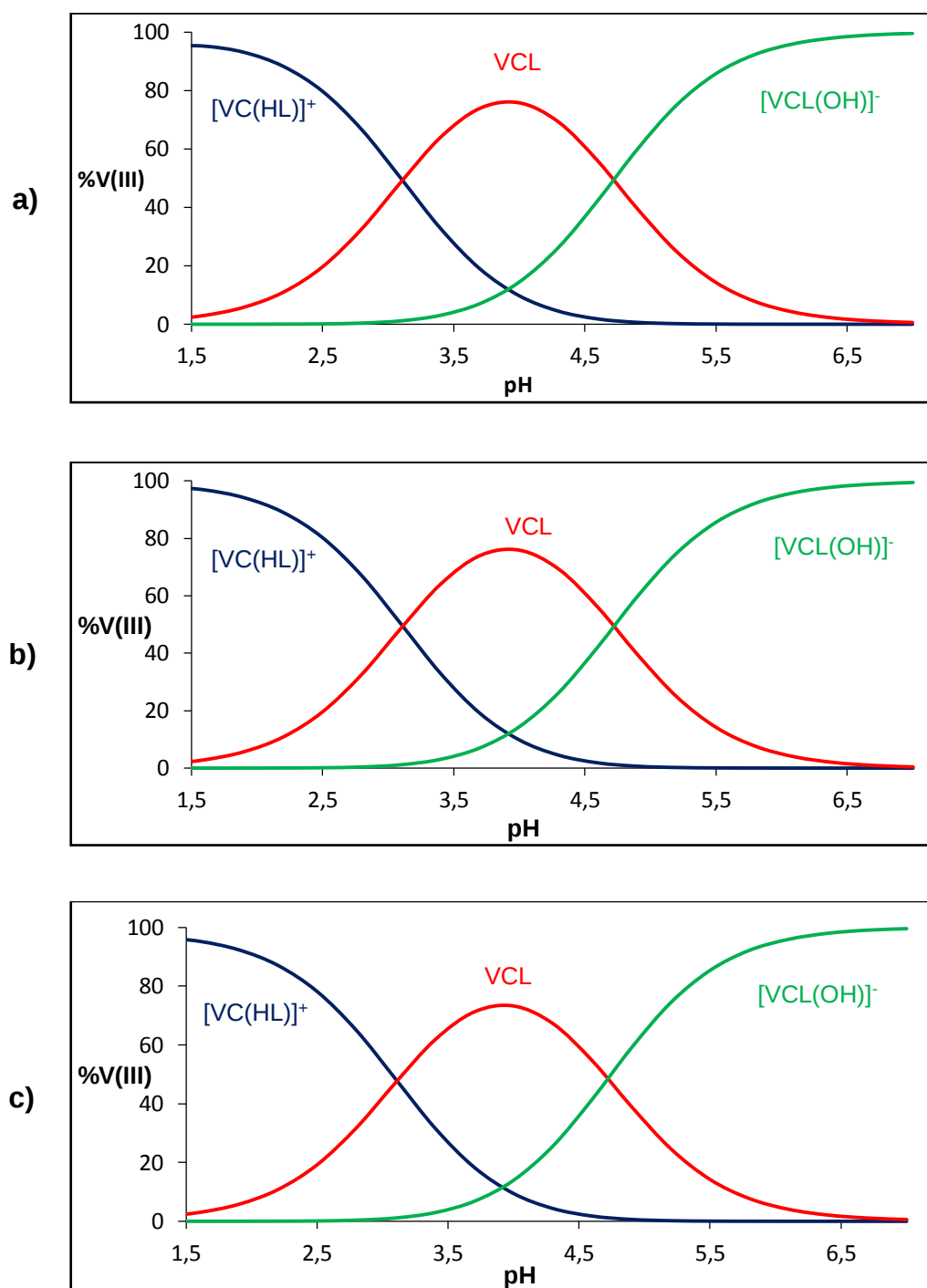


Figura 32. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-V(III)-H_2C-HL$ (H_2C = ácido dipicolínico y HL =treonina) en KCl 3,0 M a 25°C, para: **a) R = 1:1:1, b) R=1:1:2 y c) R=1:2:1**

Al evaluar cada uno de los diagramas de distribución de especies mostrados en la **figura 32**, directamente se puede observar que no existen diferencias considerables al pasar de una relación a otra. Se puede apreciar para este sistema la formación de solo un hidroxocomplejo, a diferencia del sistema anterior con serina donde se formaban dos hidroxocomplejos, en este caso el correspondiente a $[\text{VCL}(\text{OH})]^-$ que predomina a $\text{pH} > 4,6$, mientras que los complejos VCL y $[\text{VC}(\text{HL})]^+$ prevalecen en los intervalos $3,1 \leq \text{pH} \leq 4,6$ y $1, \leq \text{pH} \leq 3,1$ respectivamente.

En cuanto a las estructuras de los complejos, se presume que para este sistema los complejos formados son heptacoordinados al igual que algunos con el sistema anterior con el aminoácido serina, en donde nuevamente el dipicolinato (dipic^{2-}) actúa como ligando tridentado en todos los complejos^{8,94}, y que el aminoácido treonina se comporta en la especie protonada $[\text{VC}(\text{HL})]^+$ como un ligando monodentado, coordinándose con el metal a través del grupo COO^- , y en el resto de los complejos VCL , $[\text{VCL}(\text{OH})]^-$ y $[\text{VCL}(\text{OH})_2]^{2-}$ actúa como ligando bidentado coordinado por el N y COO^- .

Sin embargo, nuevamente para tener más conocimiento acerca del modo de coordinación de los ligandos, se muestra a continuación los espectros de absorción UV – visible obtenidos para la relación $R = 1:2:1$.

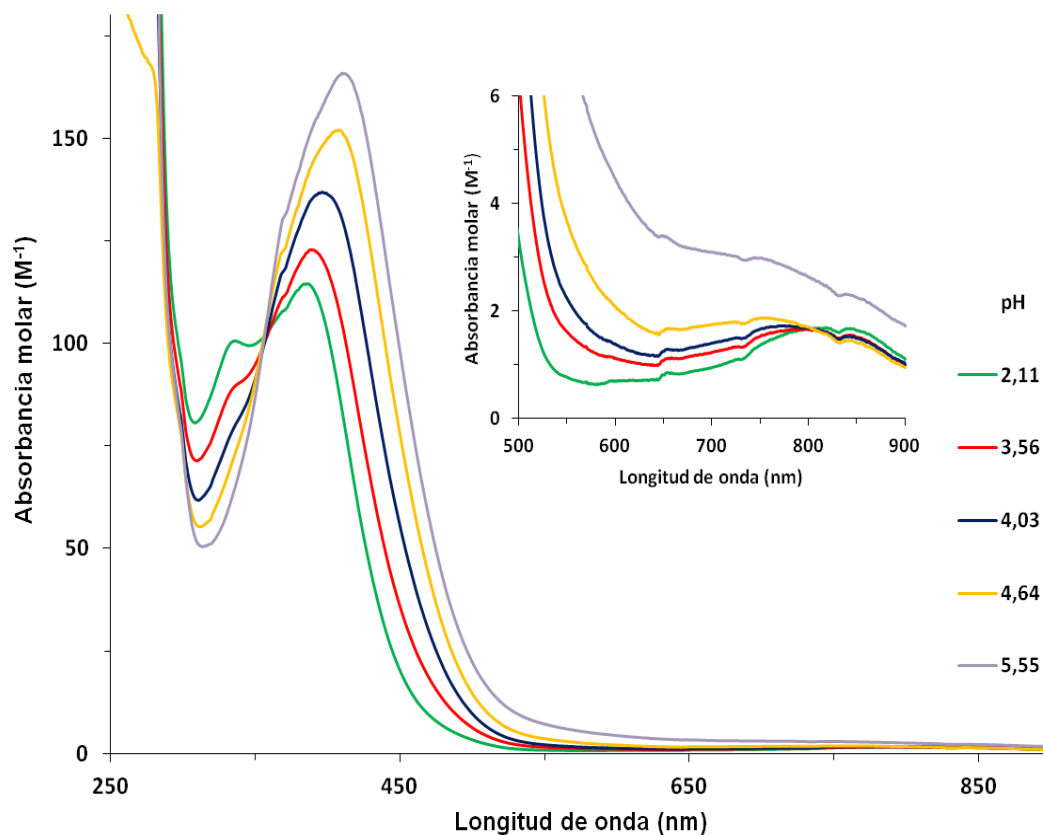


Figura 33. Espectro de absorción UV-visible, sistema $H^+ - V(III) - H_2C - HL$ (H_2C = ácido dipicolínico y HL = treonina) en KCl 3,0 M a 25°C, para $R = 1:2:1$.

En el espectro de absorción mostrado en la figura anterior, se observa una banda intensa en la región de 400nm, que aumenta cuando el pH se incrementa, característica de la tricoordinación del dipicolinato con el ion $V(III)$. De igual forma en el recuadro correspondiente a la disminución de la escala en la **figura 33**, se observa nuevamente la aparición de una banda a los 700nm, la cual se atribuye a la formación de complejos heptacoordinados, tal como se observó con el aminoácido serina en el sistema anterior.

En base a los resultados obtenidos a través de las medidas de fem y las medidas espectrofotométricas se propone la formación de las estructuras siguientes para los diferentes complejos con el aminoácido treonina.

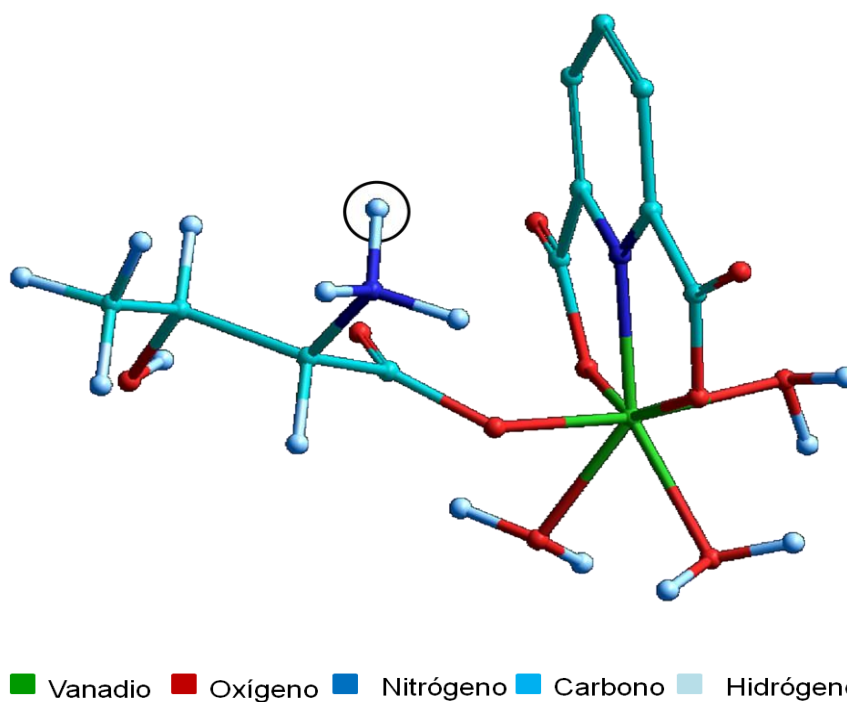


Figura 34. Posible estructura heptacoordinada del complejo $[VC(HL)]^+$ para el aminoácido treonina.

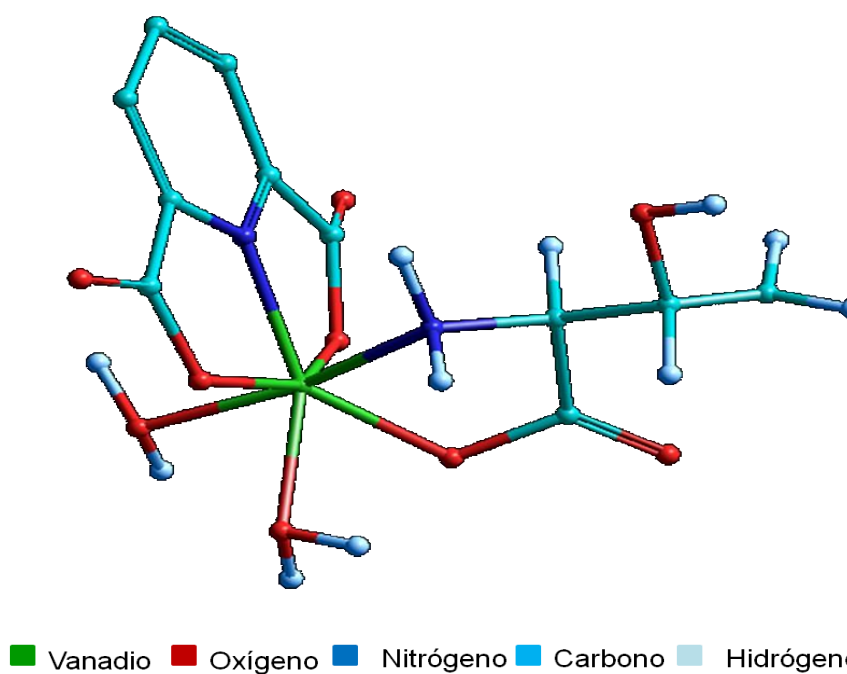


Figura 35. Posible estructura heptacoordinada del complejo VCL para el aminoácido treonina.

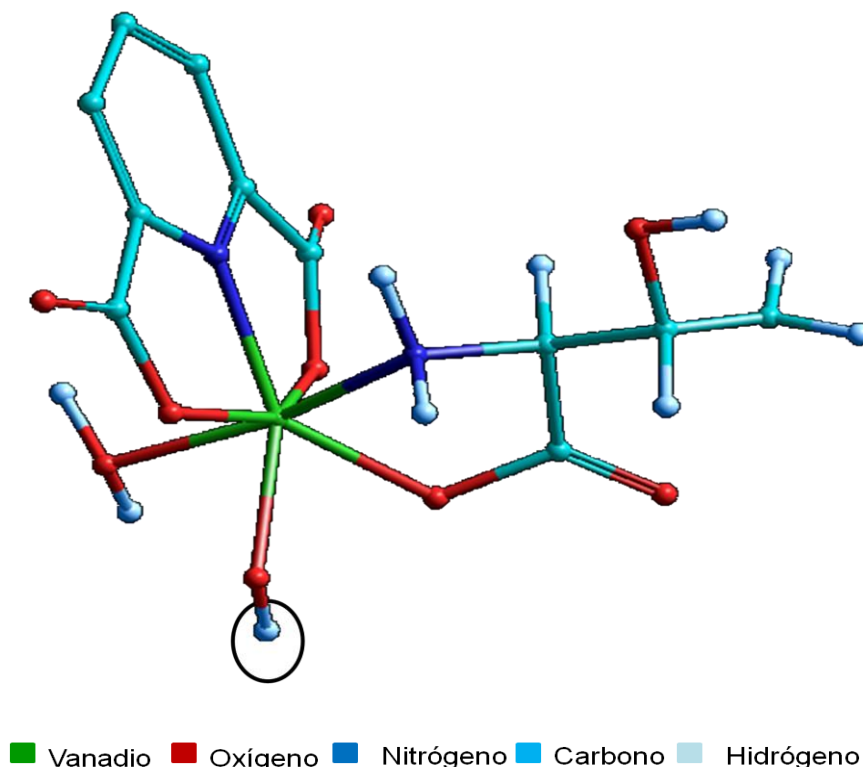


Figura 36. Posible estructura heptacoordinada del complejo $[VCL(OH)]^-$ para el aminoácido treonina.

5.2.3 Sistema H^+ - V(III)- ácido dipicolínico (H_2C)- metionina (HL)

Los datos del sistema ternario H^+ -V(III)- H_2C -HL (H_2C = ácido dipicolínico y HL=metionina) han sido analizados empleando el programa computacional LETAGROP. En el estudio de este sistema se utilizó el intervalo $1,5 \leq pH \leq 6,4$, una vez más como consecuencia de la precipitación de un producto insoluble a valores de $pH \geq 6,4$.

En la **figura 37** se muestran los datos de $Z_B(pH)$ donde Z_B representa el número de moles de protones disociados por mol de V(III), los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo fue construida con el modelo y las

constantes dadas en la **tabla 31**. Para las relaciones $R=1:1:1$, $R=1:1:2$, $R=1:2:1$. Para cada relación se observa un buen ajuste del modelo propuesto.

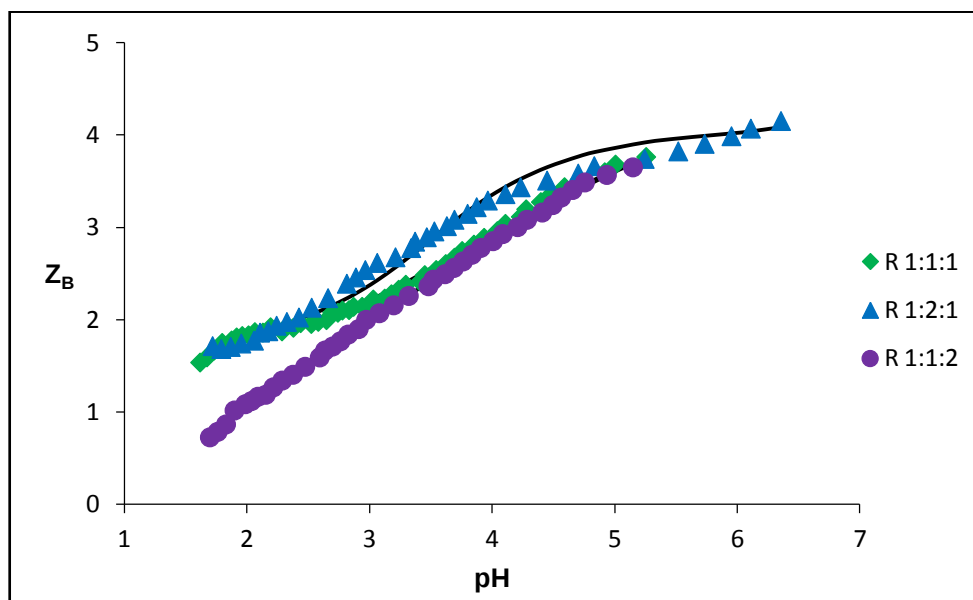


Figura 37. Gráfico de $Z_B(pH)$ del sistema ternario $H^+-V(III)-H_2C-HL$ (H_2C = ácido dipicolínico y HL =metionina) en KCl 3,0 M a $25^\circ C$.

Tabla 31: Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqrs}$, del sistema ternario $H^+-V(III)-H_2C-HL$ (H_2C = ácido dipicolínico y HL =metionina) en KCl 3,0 M a $25^\circ C$

Reacción	$\log \beta_{pqrs}$
$V^{3+} + H_2C + HL \rightleftharpoons [VC(HL)]^+ + 2H^+$	8,65 (5)
$V^{3+} + H_2C + HL \rightleftharpoons VCL + 3H^+$	5,10(6)
$V^{3+} + H_2C + HL + H_2O \rightleftharpoons [VCL(OH)]^- + 4H^+$	0,28(8)
$V^{3+} + H_2C + HL + 2H_2O \rightleftharpoons [VCL(OH)_2]^{-2} + 5H^+$	-6,8 < -6,2*
Dispersión (σ)	0,062

* Constante determinada con $(100 (3\sigma)/\beta_{pqrs}) > 20\%$

En la tabla **31** se puede observar las respectivas constantes de formación de los complejos ternarios y a partir de estas han sido contruidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema, los cuales se muestran a continuación, para cada una de las relaciones **R** empleadas:

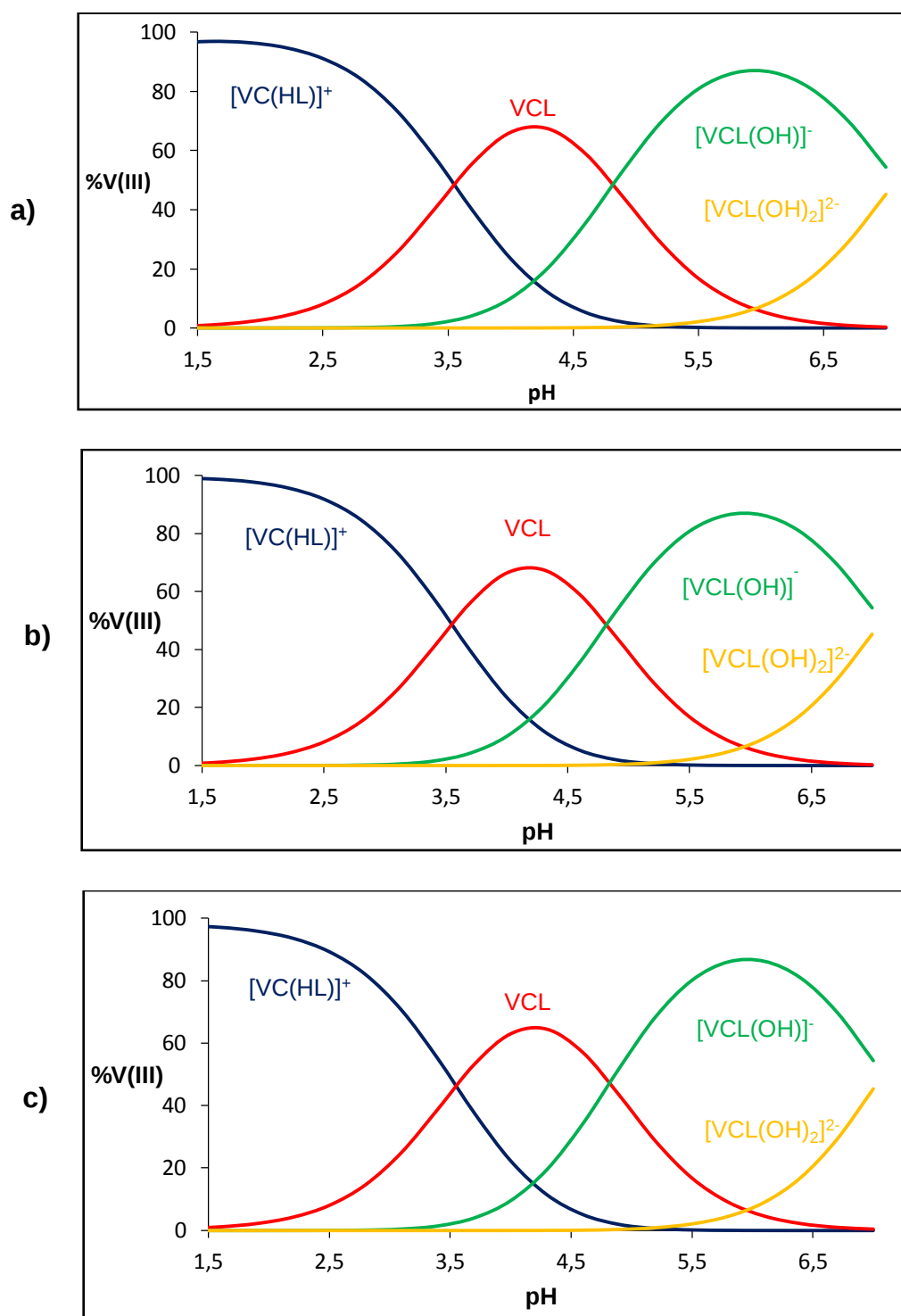


Figura 38. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-V(III)^-H_2C-HL$ (H_2C = ácido dipicolínico y HL =metionina) en KCl 3,0 M a 25°C, para: **a) $R = 1:1:1$, b) $R=1:1:2$ y c) $R=1:2:1$.**

En los diagramas de distribución de especies mostrados en la **figura 38** (a-c) se logra apreciar la formación de cuatro especies tal como se obtuvo para el sistema con el aminoácido serina, se observa que en intervalo $1,5 \leq \text{pH} \leq 3,4$ la existencia de la especie protonada $[\text{VC}(\text{HL})]^+$ en gran proporción. Luego en el intervalo correspondiente a $3,4 \leq \text{pH} \leq 4,6$ se forma nuevamente el complejo VCL. A su vez se observa la existencia de los hidroxocomplejos, formándose en mayor proporción el complejo $[\text{VCL}(\text{OH})]^-$ a $\text{pH} > 4,6$, y el complejo $[\text{VCL}(\text{OH})_2]^{2-}$, se aprecia a $\text{pH} > 5,8$ pero se forma en poca extensión.

Ahora bien, referente a la estructura de estas especies, se presume que la coordinación de los ligandos será similar a los sistemas estudiados con los aminoácidos anteriores, en donde nuevamente el dipicolinato (dipic^{2-}) actúa como ligando tridentado por coordinación (COO^- , N, COO^-), mientras que el aminoácido metionina se comporta como un ligando monodentado para la especie protonada $[\text{VC}(\text{HL})]^+$, coordinado con el vanadio por el grupo carboxílico (COO^-), y en el resto de los complejos VCL, $[\text{VCL}(\text{OH})]^-$ y $[\text{VCL}(\text{OH})_2]^{2-}$ actúa como ligando bidentado coordinado por el N y COO^- . De igual forma en las estructuras que se proponen, permanecen dos moléculas de agua coordinadas al metal, las cuales se hidrolizan y dan lugar a la formación de las especies $[\text{VCL}(\text{OH})]^-$ y $[\text{VCL}(\text{OH})_2]^{2-}$, conservando así la posible formación de complejos heptacoordinados.

Sin embargo, nuevamente se caracterizaron las especies formadas en solución mediante mediciones espectrofotométricas en el UV-Visible con el fin de confirmar un poco más lo mencionado anteriormente. En la figura que se muestra a continuación, se presentan los espectros obtenidos a diferentes valores de pH, para la relación $R=1:2:1$.

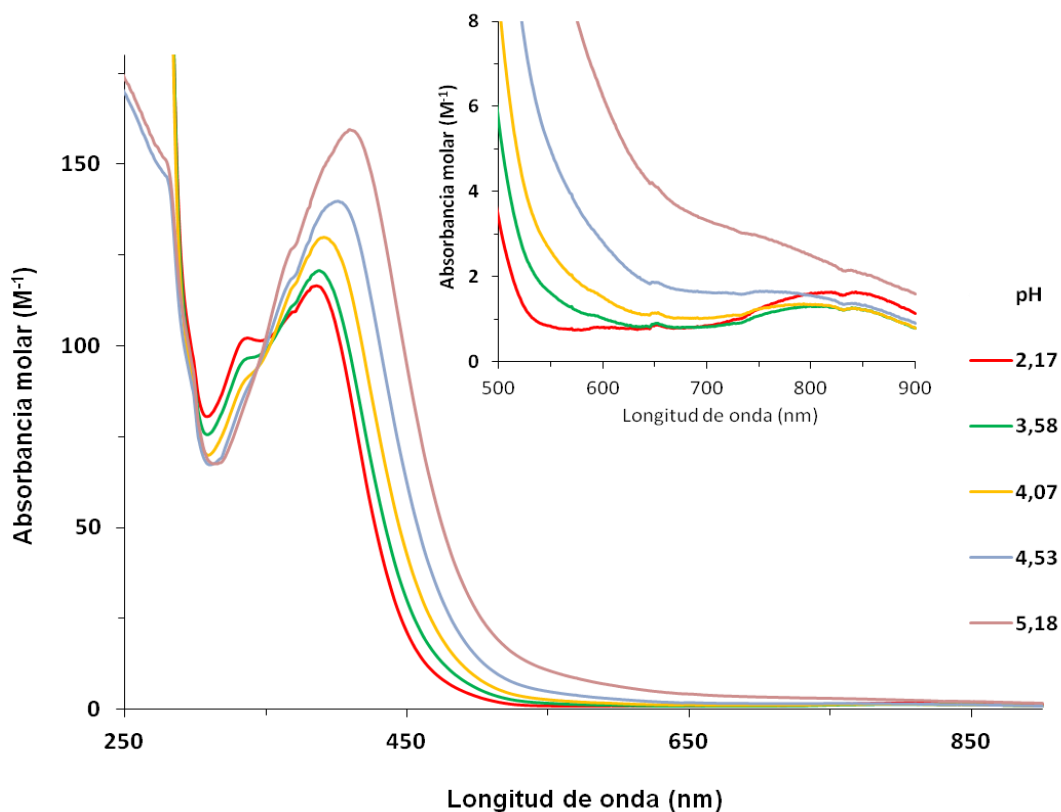
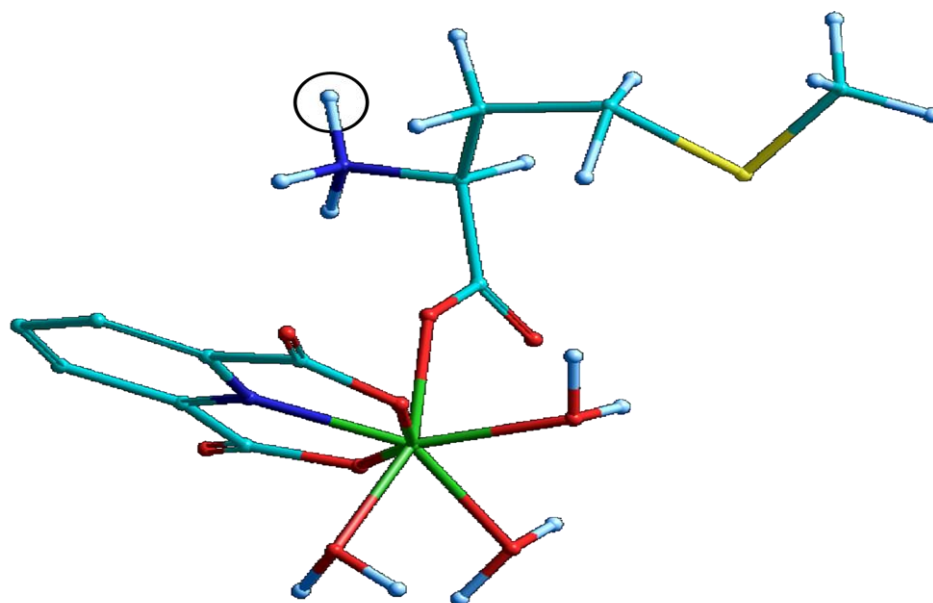


Figura 39. Espectro de absorción UV-visible, sistema $H^+ - V(III) - H_2C - HL$ (H_2C = ácido dipicolínico y HL = metionina) en KCl 3,0 M a $25^\circ C$, para $R = 1:2:1$.

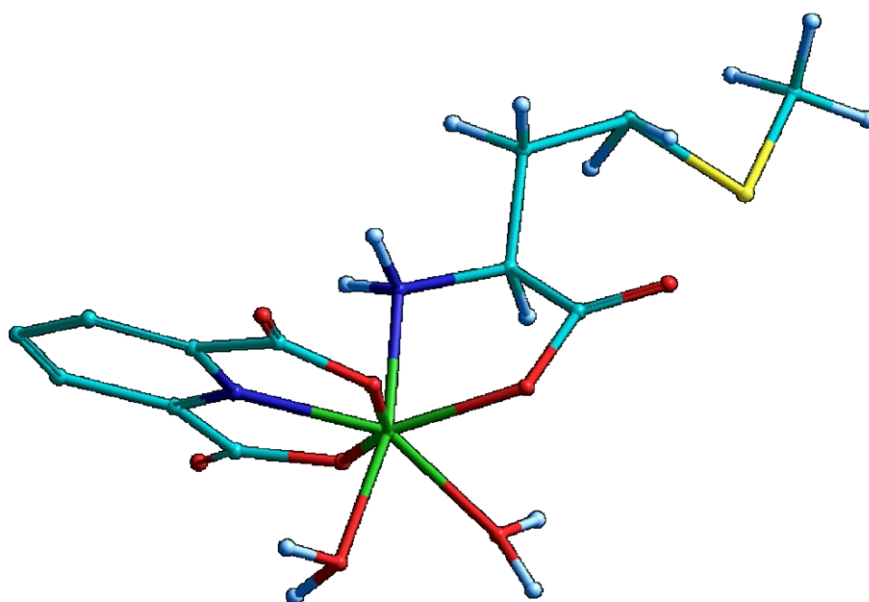
En el espectro de absorción mostrado en la figura anterior, se observa que permanece la banda intensa en la región de 400nm, que también aumenta cuando el pH se incrementa, la cual es responsable de la tricoordinación del dipicolinato con el ion $V(III)$. De igual forma en el recuadro correspondiente a la disminución de la escala en la **figura 39**, se observa nuevamente la aparición de una banda a los 720nm, la cual se atribuye a la formación de complejos heptacoordinados, tal como se observó con los sistemas anteriores correspondientes a los aminoácidos serina y treonina.

En base a los resultados obtenidos se propone la formación de las estructuras siguientes para los diferentes complejos con el aminoácido metionina.



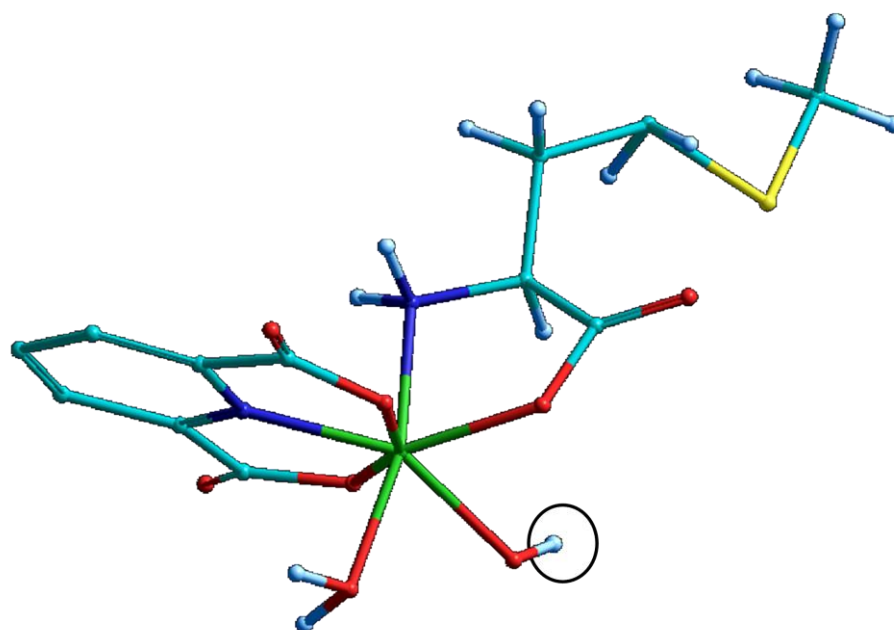
■ Vanadio ■ Oxígeno ■ Nitrógeno ■ Carbono ■ Hidrógeno ■ Azufre

Figura 40. Posible estructura heptacoordinada del complejo $[VC(HL)]^+$ para el aminoácido metionina.



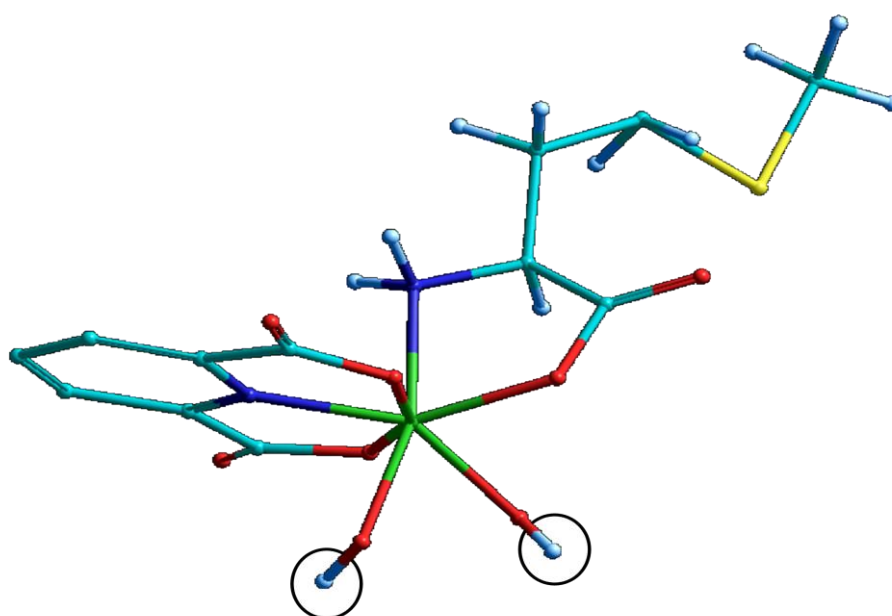
■ Vanadio ■ Oxígeno ■ Nitrógeno ■ Carbono ■ Hidrógeno ■ Azufre

Figura 41. Posible estructura heptacoordinada del complejo VCL para el aminoácido metionina.



■ Vanadio ■ Oxígeno ■ Nitrógeno ■ Carbono ■ Hidrógeno ■ Azufre

Figura 42. Posible estructura heptacoordinada del complejo $[VCL(OH)]^-$ para el aminoácido metionina.



■ Vanadio ■ Oxígeno ■ Nitrógeno ■ Carbono ■ Hidrógeno ■ Azufre

Figura 43. Posible estructura heptacoordinada del complejo $[VCL(OH)_2]^{2-}$ para el aminoácido metionina.

5.2.4 Sistema H^+ - V(III)- ácido dipicolínico (H_2C)- fenilalanina (HL)

Los complejos ternarios para este sistema fueron estudiados en el intervalo $1,5 \leq pH \leq 6,6$, debido a la precipitación de un producto insoluble. Los datos recolectados fueron utilizados para determinar el modelo de formación de complejos (p,q,r,s) y sus respectivas constantes de estabilidad β_{pqrs} . El análisis de datos de fem (H) utilizando el programa computacional LETAGROP, indica la formación de los complejos mostrados en la **tabla 32**.

Tabla 32: Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqrs}$, del sistema ternario H^+ -V(III)- H_2C -HL (H_2C = ácido dipicolínico y HL=fenilalanina) en KCl 3,0 M a 25°C.

Reacción	$\log \beta_{pqrs}$
$V^{3+} + H_2C + HL \rightleftharpoons [VC(HL)]^+ + 2H^+$	8,72(6)
$V^{3+} + H_2C + HL \rightleftharpoons VCL + 3H^+$	5,47(7)
$V^{3+} + H_2C + HL + H_2O \rightleftharpoons [VCL(OH)]^- + 4H^+$	1,07(7)
$V^{3+} + H_2C + HL + 2H_2O \rightleftharpoons [VCL(OH)_2]^{-2} + 5H^+$	-5,8(2)
Dispersión (σ)	0,071

A continuación en la **figura 44** se muestran los datos de $Z_B(pH)$ donde Z_B representa el número de moles de protones disociados por mol de V(III), los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo fue construida con el modelo y las constantes dadas en la **tabla 32**. Se observa en las relaciones un buen ajuste del modelo propuesto.

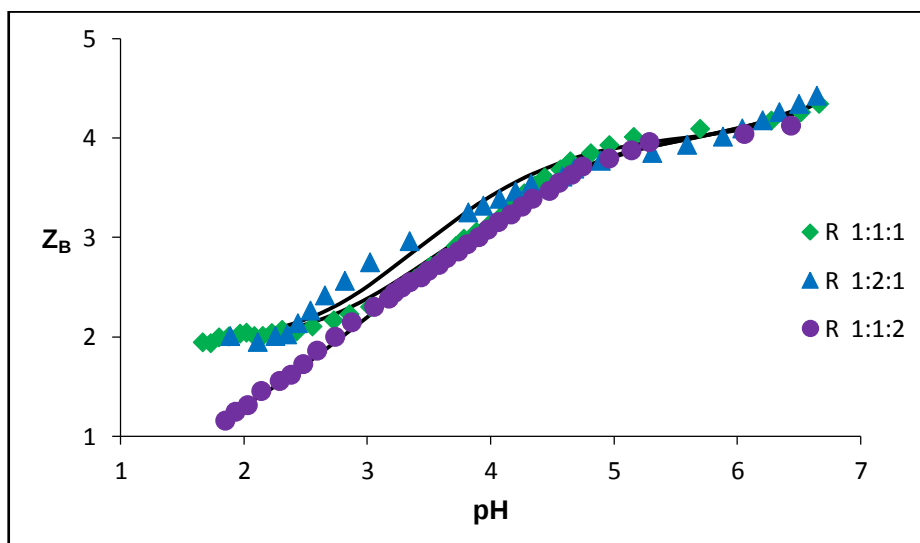
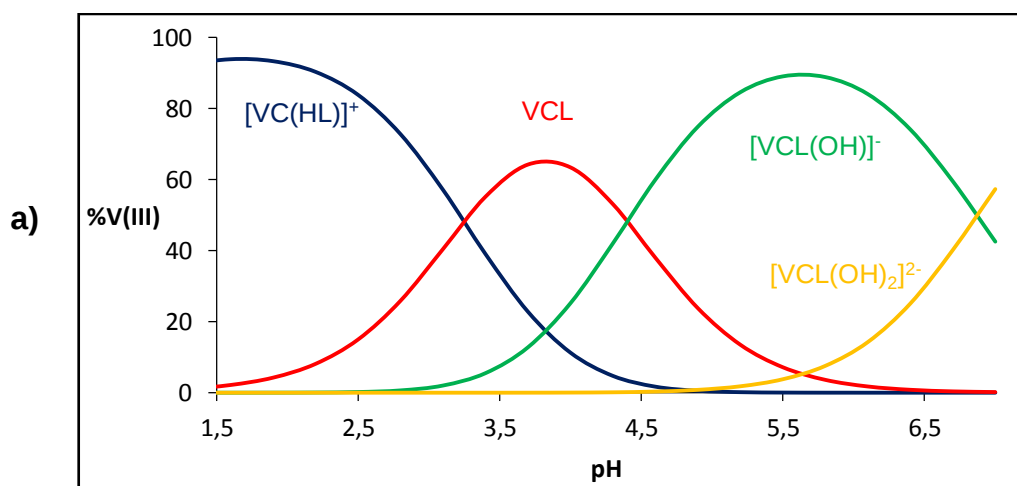


Figura 44. Gráfico de $Z_B(pH)$ del sistema ternario $H^+-V(III)-H_2C-HL$ (H_2C = ácido dipicolínico y HL =fenilalanina) en KCl 3,0 M a $25^\circ C$.

Nuevamente a partir de los datos mostrados en la **tabla 32** fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema que se muestran a continuación, para las tres relaciones **R** empleadas:



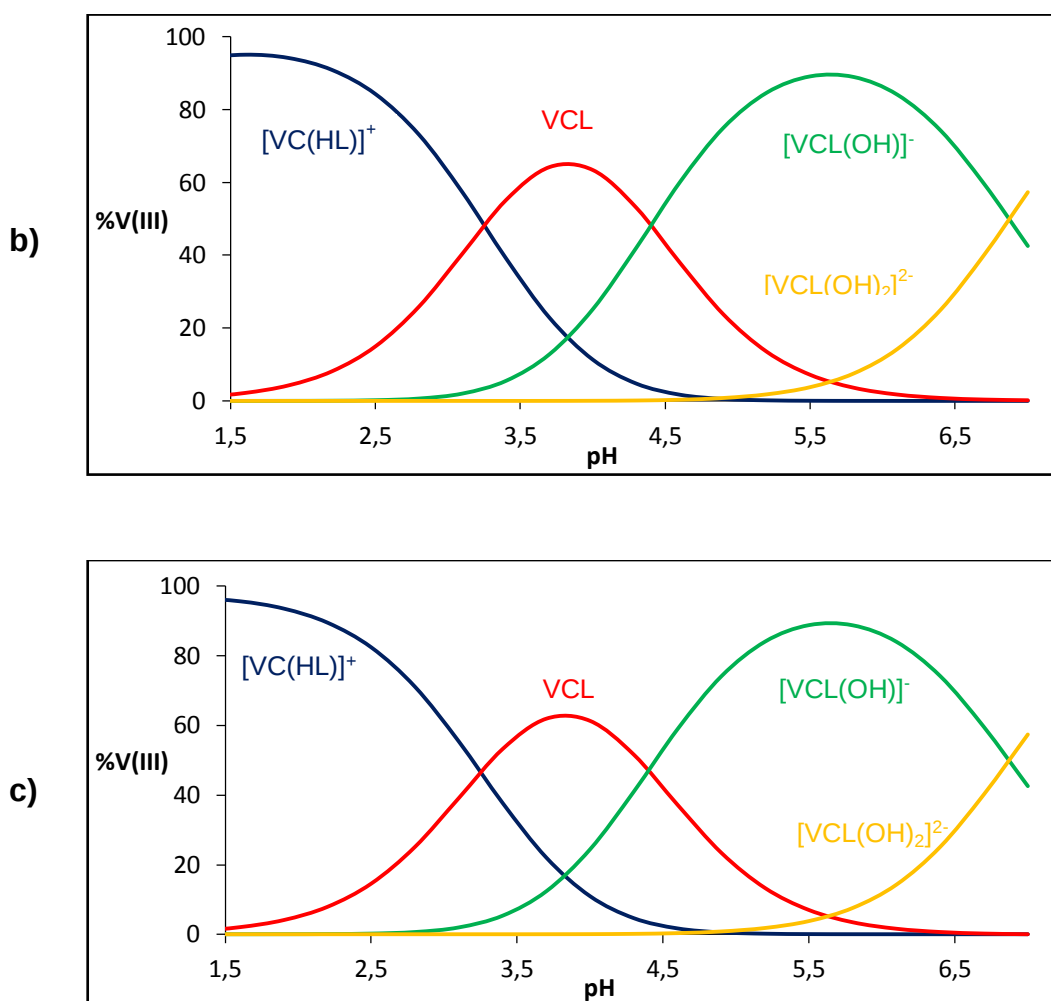


Figura 45. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-V(III)-H_2C-HL$ (H_2C = ácido dipicolínico y HL =fenilalanina) en KCl 3,0 M a $25^\circ C$, para: **a) $R = 1:1:1$, b) $R=1:1:2$ y c) $R=1:2:1$**

Al evaluar cada uno de los diagramas de distribución de especies mostrados en la **figura 45**, directamente se puede observar que no existen diferencias considerables al pasar de una relación a otra. Se puede apreciar para este sistema nuevamente la formación de los dos hidroxocomplejos, donde a $pH > 4,3$ se forma en mayor proporción el complejo $[VCL(OH)]^-$, y a $pH > 5,5$ se forma en poca extensión el hidroxocomplejo $[VCL(OH)_2]^{2-}$, mientras que la especie coordinada VCL predomina en el intervalo $3,1 \leq pH \leq 4,3$ en una proporción del 60%

aproximadamente. Por último se puede observar la existencia de la especie protonada $[\text{VC}(\text{HL})]^+$ que prevalece en gran proporción en el intervalo $1,5 \leq \text{pH} \leq 3,1$.

En cuanto a las estructuras de los complejos, se presume que para este sistema los complejos formados son heptacoordinados al igual que con la mayoría de los aminoácidos de los sistemas anteriores, en donde nuevamente el dipicolinato actúa como ligando tridentado en todos los complejos^{8,94}, y que el aminoácido fenilalanina se comporta en la especie protonada $[\text{VC}(\text{HL})]^+$ como un ligando monodentado, coordinándose con el metal a través del grupo COO^- , y en el resto de los complejos VCL , $[\text{VCL}(\text{OH})]^-$ y $[\text{VCL}(\text{OH})_2]^{2-}$ actúa como ligando bidentado coordinado por el N y COO^- . Sin embargo, nuevamente para tener más conocimiento acerca del modo de coordinación de los ligandos, se muestra a continuación los espectros de absorción UV – visible obtenidos para la relación $R = 1:2:1$.

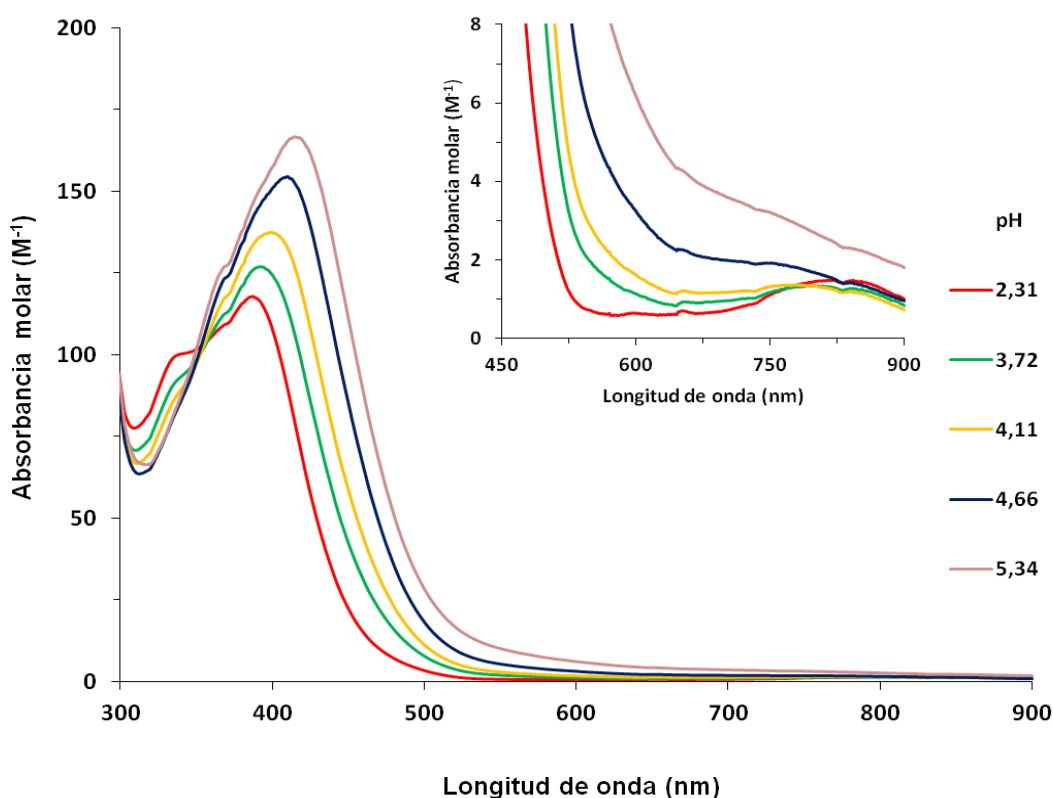


Figura 46. Espectro de absorción UV-visible, sistema $\text{H}^+ - \text{V}(\text{III}) - \text{H}_2\text{C} - \text{HL}$ (H_2C = ácido dipicolínico y HL = fenilalanina) en KCl 3,0 M a 25 °C, para $R = 1:2:1$.

En el espectro de absorción mostrado en la figura anterior, se observa una vez más una banda intensa en la región de 400nm, que aumenta cuando el pH se incrementa, característica de la tricoordinación del dipicolinato con el ion V(III). De igual forma en el recuadro correspondiente a la disminución de la escala en la **figura 46**, se observa nuevamente la aparición de una banda a los 740nm propia de las transiciones d-d, la cual se atribuye a la formación de complejos heptacoordinados, tal como se observó en los sistemas estudiados anteriormente.

Es importante señalar, según los resultados obtenidos para todos los sistemas ternarios con V(III) - ácido dipicolínico - aminoácidos a través de espectroscopia UV-Visible, la ausencia de bandas características o responsables de la formación de oxo-compuestos, propias del dímero V-O-V. Esto permite confirmar la formación de los complejos monoméricos en este sistema, obtenidos por las mediciones de fem (H).

En base a los resultados obtenidos a través las medidas de fem y las medidas espectrofotométricas se propone la formación de las estructuras siguientes para los diferentes complejos con el aminoácido fenilalanina.

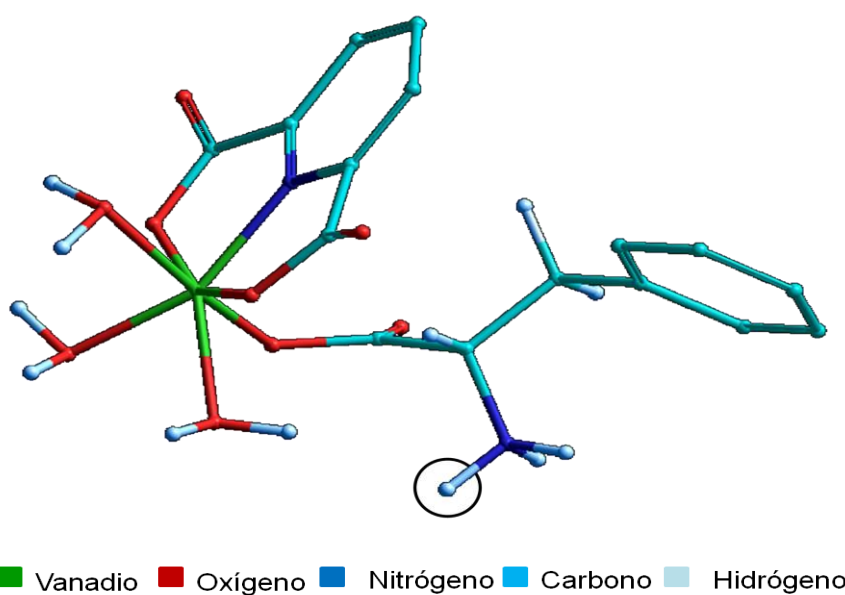


Figura 47. Posible estructura heptacoordinada del complejo $[VC(HL)]^+$ para el aminoácido fenilalanina.

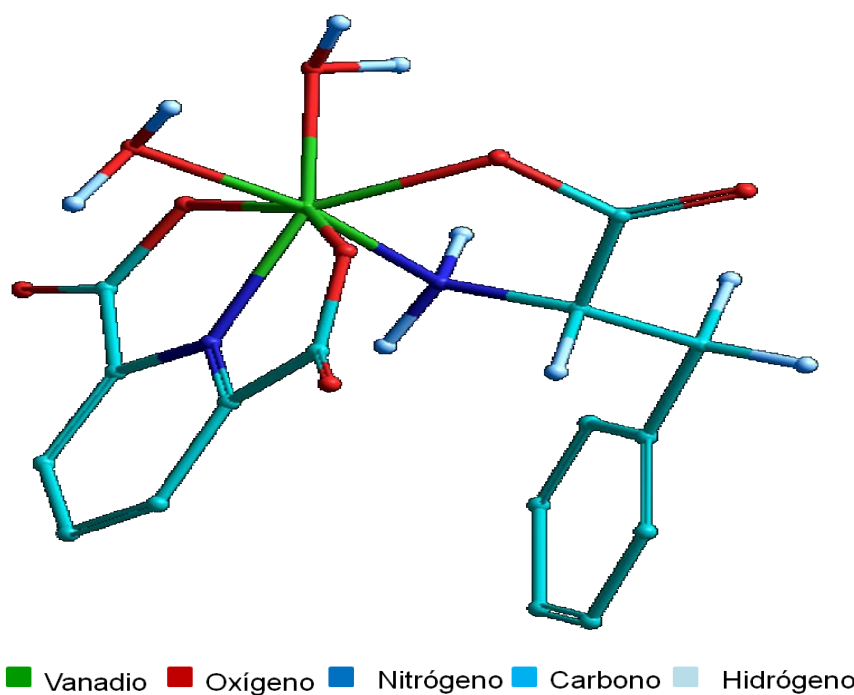


Figura 48. Posible estructura heptacoordinada del complejo VCL para el aminoácido fenilalanina.

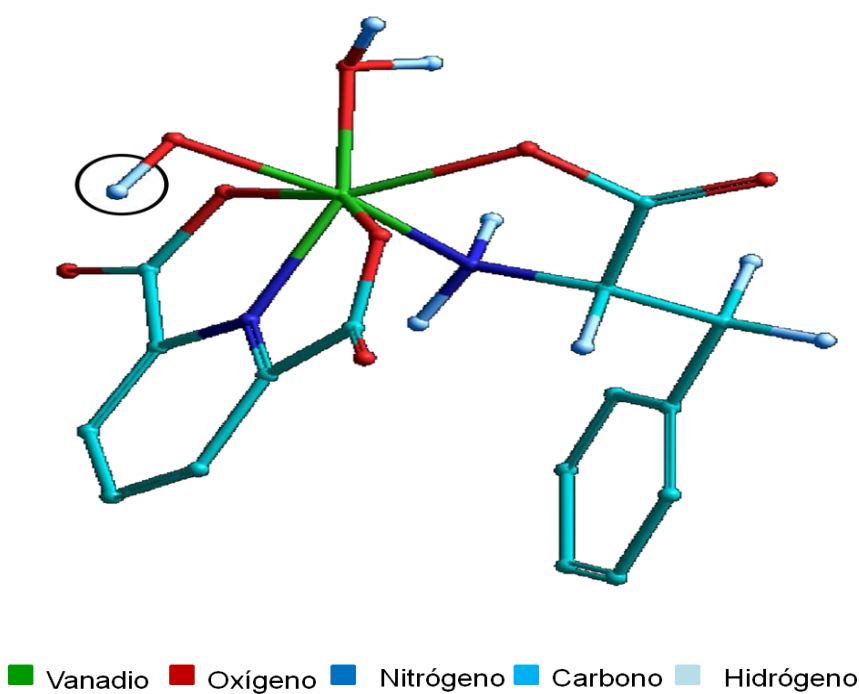
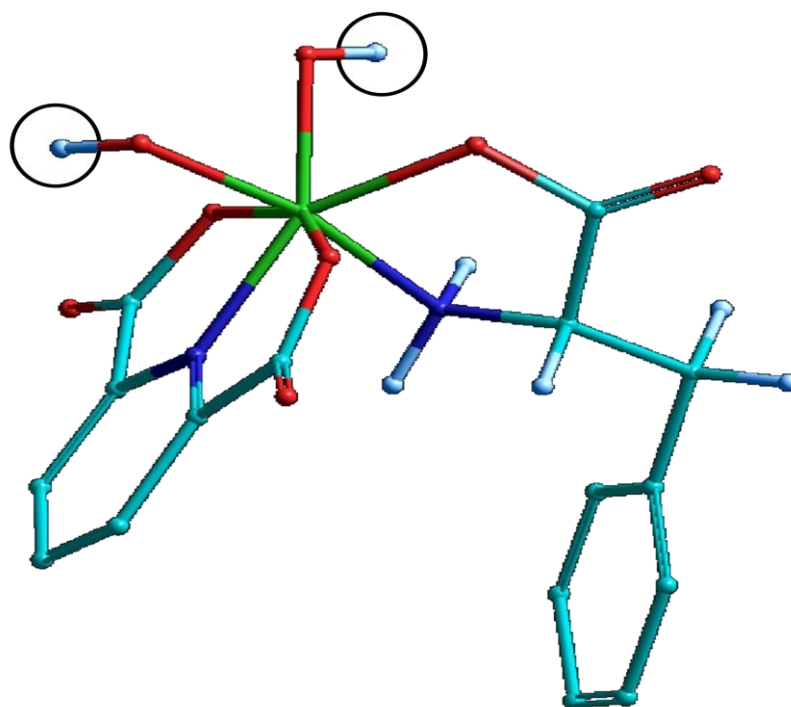


Figura 49. Posible estructura heptacoordinada del complejo $[VCL(OH)]^-$ para el aminoácido fenilalanina.



■ Vanadio ■ Oxígeno ■ Nitrógeno ■ Carbono ■ Hidrógeno

Figura 50. Posible estructura heptacoordinada del complejo $[\text{VCL}(\text{OH})_2]^{2-}$ para el aminoácido fenilalanina.

A modo comparativo la **tabla 33** muestra las constantes de formación de los complejos ternarios formados para cada uno de los sistemas $H^+-V(III)-H_2C-HL$ antes planteados y para cada relación $R = 1:1:1, 1:1:2, 1:2:1$, en KCl 3,0 M a 25°C.

Tabla 33: Constantes de equilibrio ($\log \beta_{pqrs}$) del sistema ternario V(III)– H_2C -HL (H_2C =ácido dipicolínico, HL=aminoácidos) en KCl 3,0 M a 25°C.

Especies	$\log \beta_{pqrs}$			
	Serina (HL)	Treonina (HL)	Metionina (HL)	Fenilalanina (HL)
$[VC(HL)]^+$	8,61(8)	8,66(4)	8,65(5)	8,72(6)
VCL	5,2(1)	5,55(4)	5,10(6)	5,47(7)
$[VCL(OH)]^-$	0,3(1)	0,83(6)	0,28(8)	1,07(7)
$[VCL(OH)_2]^{-2}$	-7,1 < -6,7*		-6,8 < -6,2*	-5,8(2)
Dispersion (σ)	0,087	0,048	0,062	0,071

Valores entre paréntesis representan las desviaciones estándar [$3\sigma(\log\beta)$] en la última cifra decimal

* Constante determinada con $(100 (3\sigma)/\beta_{pqrs}) > 20\%$

De la tabla anterior, se observa que al comparar los sistemas, existe una gran semejanza en las constantes de estabilidad (β_{pqrs}) para cada uno de los aminoácidos estudiados según las especies formadas, probablemente consecuencia de la naturaleza química similar de cada ligando frente al complejo binario V(III)-ácido dipicolínico.

Se tiene además que para la especie protonada $[VC(HL)]^+$ el aminoácido fenilalanina presenta la mayor constante de formación al igual que para el complejo $[VCL(OH)]^-$, mientras que para la especie VCL es la treonina la que presenta un mayor valor, por último en la hidroxoespecie $[VCL(OH)_2]^{-2}$, es el aminoácido serina donde se obtuvo el mayor valor de la constante de estabilidad.

6. CONCLUSIONES

1. Se determinaron las constantes de acidez de todos los ligandos de estudio: ácido dipicolínico (H_2C), serina (HL), treonina (HL), metionina (HL) y fenilalanina (HL), en KCl 3,0 M a 25 °C, empleando medidas de *fem* (H). Los valores obtenidos en este trabajo son similares a los reportados en la literatura.

2. Se determinaron las constantes de formación de complejos ternarios ($\log \beta_{pqr}$) para cada uno de los sistemas de $H^+-V(III)-H_2C-HL$, empleando las relaciones $R = (1:1:1)$, $(1:2:1)$ y $(1:1:2)$. Los valores de $\log \beta_{pqr}$ para los complejos obtenidos son los siguientes:
 - Para el sistema de $H^+-V(III)-H_2C-HL$ (serina); $[VC(HL)]^+ \log \beta_{pqr}$ 8,61(8), $VCL \log \beta_{pqr}$ 5,2(1), $[VCL(OH)]^- \log \beta_{pqr}$ 0,3(1), $[VCL(OH)_2]^{2-} \log \beta_{pqr}$ -7,1 < -6,7.
 - Para el sistema de $H^+-V(III)-H_2C-HL$ (treonina); $[VC(HL)]^+ \log \beta_{pqr}$ 8,66(4), $VCL \log \beta_{pqr}$ 5,55(4), $[VCL(OH)]^- \log \beta_{pqr}$ 0,83(6).
 - Para el sistema de $H^+-V(III)-H_2C-HL$ (metionina); $[VC(HL)]^+ \log \beta_{pqr}$ 8,65(5), $VCL \log \beta_{pqr}$ 5,10(6), $[VCL(OH)]^- \log \beta_{pqr}$ 0,28(8), $[VCL(OH)_2]^{2-} \log \beta_{pqr}$ -6,8 < -6,2.
 - Para el sistema de $H^+-V(III)-H_2C-HL$ (fenilalanina); $[VC(HL)]^+ \log \beta_{pqr}$ 8,72(6), $VCL \log \beta_{pqr}$ 5,47(7), $[VCL(OH)]^- \log \beta_{pqr}$ 1,07(7), $[VCL(OH)_2]^{2-} \log \beta_{pqr}$ -5,8(2).

3. Por último, el análisis de las medidas espectrofotométricas para el sistema ternario $H^+-V(III)-H_2C-HL$, mostró una banda de transferencia carga ligando - metal correspondiente a la tricoordinación del ligando dipicolinato a través de los átomos donadores de electrones (COO^- , N, COO^-) (400 nm). Se propone que la mayoría de los complejos son heptacoordinados; solo para el caso del aminoácido serina se proponen complejos hexacoordinados para las especies VCL y $[VCL(OH)]^-$.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Crans D., Smee J., "Chem. Rev.", 104, 849 – 902 (2004).
2. Kanamori K., Coordination Chemistry Reviews 237, 147–161 (2003).
3. Wever R. y Kustin K. Adv. Inorg. Chem. 35:81-115 (1990).
4. Da Costa F.L. "Estudio de complejos ternarios entre vanadio (III) con los ácidos picolínico y dipicolínico y algunos bioligandos". Trabajo Especial de Grado, USB (2006).
5. Kanamori, K., "Bull. Chem. Soc. Jpn", 74 (11), 2113 – 2118 (2001).
6. Chatterjee M. y Ghosh S., "Polyhedron", 16 (7), 2917 – 2923, (1997).
7. Bukietyńska K., "Polyhedron", 20, 2353 – 2361 (2001).
8. Lubes V., "Journal of Solution Chemistry", 43 (8), 899 – 915 (2005).
9. Królicka O., "J. Inorg. Biochem.", 2087 – 2098 (2004).
10. Basolo F. y Johnson R., "Química de los complejos de coordinación". Editorial Reverté, S.A., España (1980).
11. Química de los compuestos de coordinación. Doc. PDF Disponible en línea (marzo 2013).
http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/complejosysunomenclatura_21023.pdf
12. Miller, P. F. Coordination Complex. VDM publishing House Ltd., (2009).
13. Gray Dickerson. "Principios de Química". Tercera edición. Editorial Reverté, S.A., España (1992).

14. Rayner Canham G., "Química Inorgánica Descriptiva". Segunda edición. Editorial Pearson Educación. Méjico (2000).
15. Bolaños Vicente. "Química analítica cualitativa (reacciones en solución)". Tercera edición. Editorial Toluca. Méjico (2003).
16. Cotton. "Química Inorgánica Avanzada". Limusa-Wiley. Méjico (1988).
17. Johson Erick. Propiedades físicas del vanadio. Pasatiempos eHow en Español. Doc. PDF Disponible en línea (marzo 2013).
<http://www.ehowenespanol.com/propiedades-fisicas-del-vanadio-sobre-88564/>
18. F. Burriel Martí y F. Lucena Conde. "Química analítica cuantitativa". Editorial Thomson. España (2008).
19. Casaseca José Luis. "El propagador de conocimientos útiles." Imprenta de Don Miguel Burgos. Madrid (1831).
20. Rossotti F. y Rossotti H., "The Determination of Stability Constants". Mac Graw Hill. Londres (1961).
21. Myron D. R., Am. J. Clin. Nutr. 31,527-531 (1976).
22. Magyar, Michael J. "Mineral commodity summaries 2008: Vanadium" United States Geological Survey. Doc. PDF Disponible en línea: (Marzo 2013).
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/vanadium/mcs-2008-vanad.pdf>
23. Rodríguez José y Altamirano Agustín. Res. Int. Contam. Ambient. 22 (4) 173-189 (2006).

24. Hepler Loren G., "Principios de Química". Editorial Reverte. S.A., España (1968).
25. Thompson K., Orvig C., Coord. Chem. Rev. 219 – 221, 1033 – 1053 (2001).
26. Buglyó P. Nagy M. y Sóvágó I., "Pure Appl. Chem.", 77 (9), 1583 – 1594 (2005).
27. Bulyó, P. y Crans, D. C., "Inorg. Chem.", 44 (15), 5416 – 5427 (2005).
28. Rosas G. Héctor J. "Estudios de formación de complejos ternarios en el sistema H^+ - V(III) – Cisteína con componentes de bajo peso molecular del plasma sanguíneo (KCl 3,0 M, 25 °C)". Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (2007).
29. Lubes V. y Araujo L., "Avances en Química", 5 (1), 51-55 (2010).
30. Huheey, J., "Química Inorgánica Avanzada". Ed. Harla, México (1978).
31. Lubes G, Rodríguez M, Echeverría L, Lubes V., "Avances en Química", 6(3), 95-99 (2011).
32. Batista R. Carmen M., "Estudios de formación de complejos ternarios entre el sistema vanadio (III) – Ácido dipicolínico y los aminoácidos prolina, glicina, α -alanina y β -alanina". Trabajo especial de grado. Facultad de ciencias UCV. (2010).
33. R. Meier, M. Boddin, Met. Ions Biol. Syst., 31,45-88 (1995).
34. Morrison Robert. "Química Orgánica". Tercera edición. Editorial Fondo Educativo Interamericano (1976).

35. Fornaguera J. y Gómez G., "Bioquímica. La ciencia de la vida". España (2004).
36. Voet D. Pratt W. "Fundamentos de Bioquímica. La vida a nivel molecular". Segunda edición. Editorial Médica Panamericana. España (2007).
37. Patiño J., "Metabolismo, Nutrición y Shock". Cuarta edición. Editorial Médica Panamericana. Bogotá (2006).
38. Morris Jones. "Lo esencial en célula y genética". Segunda edición. Editorial Elsevier. España (2003).
39. Ege Seyhan. "Química orgánica. Estructura y reactividad". Tercera edición. Editorial Reverte. S.A., España (2004).
40. De Sousa. José D. "Estudios de formación de complejos de cromo (III) con los aminoácidos serina y treonina en solución acuosa (KCl 1,5M, 25°C)". Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias. UCV. (2008).
41. Staunton West. Mason. Textbook of Biochemistry. Segunda edición. Editorial The Macmillan Company. New York (1956).
42. Merck Millipore. 816020. (s)-(+)-serina. Doc. PDF Disponible en línea: (Abril 2013). [Ecommerce-prod.merck.de/Venezuela/chemicals/s-%2B-serina/MDA_CHEM-816020/p_web.S1LMVWAAAEWiOEFVHTL](https://ecommerce-prod.merck.de/Venezuela/chemicals/s-%2B-serina/MDA_CHEM-816020/p_web.S1LMVWAAAEWiOEFVHTL).
43. A. Gergel, I. Sovago, I. Nagypal I, y R. Király. Inorgánica Chim. Acta, 6,435 (1972).
44. T. Kiss, I. Sovago y I. Tolh, J. Chem. Soc., Dalton Trans 1967 (1997).

45. T. Kiss, C. Simon y Z. Vachter, J. Coord. Chem. 16,225 (1987).
46. De Sousa José Daniel. “Estudios de formación de complejos de cromo(III) con los aminoácidos serina y treonina en solución acuosa(KCl 1,5 M, 25°C)”. Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias. UCV (2008).
47. D. Perrin, J. Chem. Soc.,290 (1959).
48. Sánchez Y. “Complejos de vanadio (V) y aminoácidos. Sistema VO₂⁺-Serina (KCl 3,0M, 25°C)”. Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias. UCV (2007).
49. Sojo Victoria. “Estudio de los complejos de vanadio (IV) y serina por medio de medidas de emf (H). (KCl 3,0M, 25°C)”. Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias. UCV (2006).
50. Lawrence H. Christian. “Complejos de vanadio (III) con los aminoácidos serina, metionina y treonina mediante medidas de emf (H) (KCl 3,0 M, 25°C)”. Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias. UCV (2004).
51. Mc. Gilvery. Robert. “Conceptos Bioquímicos”. Editorial Reverte. S.A. España (1977).
52. Balch, Phyllis A., “Recetas nutritivas que curan”. Segunda edición. Editorial Avery Publishing group. Estados Unidos de América (1997).
53. R. D. Natural Salurvir: Serina. Pág. Disponible en línea: (Abril 2013). www.rdnatural.es/plantas-y-nutrientes-para-el-organismo/aminoacidos/serina/
54. De Blas C., García A. y Carabaño R., “Necesidades de treonina en animales monogástricos”. Departamento de producción animal. Universidad Politécnica

- de Madrid. Doc. PDF Disponible en línea: (Abril 2013). [www.wpsa-aeca.es/aeca_imgs_docs/25_09_41_00CAP\[1\].pdf](http://www.wpsa-aeca.es/aeca_imgs_docs/25_09_41_00CAP[1].pdf).
55. Merck Millipore. 816012. (2S, 3R)-(-)-treonina. Doc. PDF Disponible en línea: (Abril 2013).
http://www.merckmillipore.com/spain/chemicals/2s-3r-treonina/MDA_CHEM-816012/p__w6b.s1LNvwAAAEWiOEfVhTI.
56. S. M. Shoukry, J. Inorg. Biochem., 48,271 (1992).
57. D. Kolvala y M. Demertzis, Bulletin Société Chimica de France. 558 (1986).
58. Lander J., "Complejos de vanadio (V). Sistema VO_2^+ - treonina (KCl 3,0 M, 25°C)". Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias. UCV (2007).
59. Patiño Eduardo. "Estudio de los complejos de vanadio (IV) y treonina por medio de medidas de fuerzas electromotrices (KCl 3,0 M, 25°C)". Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias. UCV (2006).
60. Lehninger X., Bioquímica. Segunda edición. Ediciones Omega. Barcelona, España (1982).
61. Araujo L., "Contribución al Estudio de Complejos de Vanadio y aminoácidos en solución acuosa". Trabajo de ascenso titular (2007).
62. Merck Millipore. 816010. L-metionina. Doc. PDF Disponible en línea: (Abril 2013).
http://www.merckmillipore.com/chemicals/l-metionina/MDA_CHEM-816010/spanish/p__w6b.s1LNvwAAAEWiOEfVhTI
63. B. S. Sekhon, P. P. Singh, S. L. Chopra, Indian J. Chem., 9,485 (1971).

64. I. Sovago, G. Petöcz, J. Chem. Soc., Dalton Trans, 1717 (1987).
65. Churión Jonathan. “Estudio de los complejos de vanadio (IV) y metionina por medio de medidas de fem (H), (KCl 3,0 M, 25°C)”. Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias. UCV (2009).
66. Carbonell Karla. “Contribución al estudio de los complejos de vanadio (IV) y Vanadio (V) con aminoácidos conteniendo azufre (Metionina, Cistina y Cisteína)”. Tesis de Doctorado. Facultad de Ciencias. UCV (2012).
67. Ángel Gil. Tratado de nutrición. Tomo IV. Editorial médica panamericana España (2010).
68. Sulbaran M., “Complejos de vanadio (III) y fenilalanina por medio de medidas de fem (H), (KCl 3,0 M, 25°C)”. Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias. UCV (2009).
69. R. D. Natural Salurvir: Fenilalanina. Pág. Disponible en línea: (mayo 2013).
www.rdnatural.es/plantas-y-nutrientes-para-el-organismo/aminoacidos/fenilalanina
70. Merck Millipore. 107256 L-Fenilalanina. Doc. PDF Disponible en línea: (Mayo 2013).
http://www.merckmillipore.com/spain/chemicals/l-fenilalanina/MDA_CHEM-107256/p_GLOb.s1L7V8AAAEWL.EfVhTI
71. Batyaev, R. Fogileva, Zhur. Neorg. Khim., 17,391 (1972).
72. L. Pettit, Pure & Appl. Chem., 56,247 (1984).
73. T. Kiss y B. Toth, Talanta. 29,539 (1982).

74. Molina Jorge. "Complejos de vanadio (IV)-fenilalanina por medio de medidas de fem (H) a 25 °C y en KCl 3,0 M como medio iónico". Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias. UCV (2006).
75. Rodríguez C., "Complejos de vanadio (V). Sistema VO_2^+ -fenilalanina (KCl 3,0M, 25 °C)". Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias. UCV (2006).
76. Skoog Douglas, Holler James, Nieman Thimoty. Principios de Análisis Instrumental. 5^{ta} Ed. (Madrid), (2001).
77. Wade, L.G. Química Orgánica. Quinta edición. Pearson, Prentice Hall, España (2004).
78. Albores Martha, Caballero Yolanda, González Yolanda y Pozas Roció. "Grupos Funcionales. Nomenclatura y Reacciones Principales". Primera edición. México (2006).
79. Parés Ramón y Juárez Antonio. "Bioquímica de los microorganismos". Segunda edición. Editorial Reverte. Barcelona (2002).
80. Merck Millipore. 800614 Ácido piridin-2,6-dicarboxílico Doc. PDF Disponible en línea: (Abril 2013). http://www.chemdat.merck.de/spain/chemicals/acido-piridin-2-6-dicarboxilico/MDA_CHEM-800614/p_8bab.s1LNvsAAAEWfVhTI
81. Lubes Vito, Shiozana I., Lubes G., y Rodríguez M. J. Solution Chem. 40:17-25 (2011).
82. B Szpoganicz, A. Martell, Inorg. Chem. 23, 4442 (1984).
83. Veliz José. "Estudio de la formación de complejos de níquel (II) con los ácidos polínico y dipicolínico en disolución acuosa (NaCl 1,0M 25°C)". Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias. UCV (2010).

84. Ortega Juseth. "Estudio de Formación de complejos ternarios de níquel (II) con Ácido dipicolínico y los aminoácidos: Ácido Aspártico, Ácido Glutámico, Histidina y Cisteína mediante medidas de fem (H) en NaCl 1.0 M A 25°C". Trabajo especial de grado. Facultad de Ciencias. UCV (2011).
85. Lubes V., Estudios de formación de complejos ternarios entre los complejos de vanadio (III)-ácido picolínico y vanadio (III)-ácido dipicolínico con componentes del plasma sanguíneo de bajo peso molecular. Informe, proyecto CB-005-05. USB, (2006).
86. Bricual J., Lubes V., Araujo M.L, Brito F., J. Chil. Chem. Soc. 49, 4, 285-288 (2004).
87. 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).
88. Rossotti and Rossitti, "*The Determination of Stability Constants*", Mc Graw-Hill, 1º edición, New York, (1961).
89. Araujo L., "Complejos del ion de valencia mixta, $V_2O_3^{3+}$ con los Ácidos Nitrilotriacético (NTA), Nitrilodiacéticopropiónico (NDAP) Nitrilotripropiónico (NTP) e Iminodiacético (IDA), empleando KCl 3.0 M a 25 °C". Trabajo de Ascenso a la categoría Prof. Asociado, Facultad de Ciencias, UCV (2002).
90. A. Pamphile, "Estudio de los complejos metálicos de Vanadio (V) con el ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraacético (CDTA)", TEG, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (2010).
91. L.G. Sillén. Master Variables and Activity Scales, en *Advances in Inorganic Chemistry Series*, 65 (3), 45 (1967).

92. L.G. Sillén, O. Warquist: *Arkiv. Kemi*, 31, 315 (1962).
93. S. Funahashi, K. Haraguchi, M. Tanaka, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 1349.
94. M. Chatterjee, M. Maji, S. Ghosh, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998) 3641.

