

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DE VANADIO (V)
SISTEMA VO^{2+} -LISINA (KCl 3.0 M, 25° C)

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la ilustre Universidad Central de
Venezuela, por la Br. Yurexi Mata F. para
optar al título de Licenciado en Química.

Septiembre, 2014

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

ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DE VANADIO (V)
SISTEMA VO^{2+} -LISINA (KCl 3.0 M, 25° C)

Presentado por la Br. Yurexi Mata Fernández, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. José Daniel Martínez
(Tutor)

Dr. Manuel Caetano
(Jurado)

Dra. Soraya Taboada
(Jurado)

Dra. Mary Lorena Araujo, Profesora e Investigadora Titular y el Dr. José Daniel Martínez, Profesor e Investigador Asistente del Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela.

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

ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DE VANADIO (V)
SISTEMA VO^{2+} -LISINA (KCl 3.0 M, 25° C)

que presenta la Br. Yurexi Mata Fernández portador de la C.I. 19.044.522, ha sido revisado por nosotros y el mismo cumple con los requisitos establecidos en las normativas internas de la CTEG de la Escuela de Química y por ello autorizamos su presentación.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. José Daniel Martínez
(Tutor)

INDICE

Dedicatoria-----	VI
Agradecimientos-----	VII
Resumen-----	VIII
Símbolos-----	XI
1 Introducción -----	12
1.1 Generalidades del Vanadio -----	13
1.1.1 Comportamiento en los sistemas biológicos -----	17
1.1.2 Exposición al Vanadio -----	18
1.1.3 Consumo, absorción y almacenamiento del vanadio -----	19
1.1.4 Toxicidad del Vanadio -----	20
1.1.5 Utilización farmacológica del vanadio -----	21
1.2 Química de Vanadio V -----	21
1.3 Química de los aminoácidos -----	24
1.4 Química de la lisina -----	29
1.5 Complejos de V(V)-Lisina -----	32
2 Objetivos -----	34
2.1 Objetivo General -----	35
2.2 Objetivos Específicos -----	35
3 Fundamento Teórico -----	36
3.1 Ley de acción de masas y escala de actividad -----	37
3.2 Constates de estabilidad -----	38
3.3 Análisis de los datos en el equilibrio -----	41
4 Metodología Experimental -----	46
4.1 Reactivos y disoluciones -----	47
4.2 Medidas de emf -----	48
4.3 Instrumentos de medida -----	48
4.4 Procedimiento de medida -----	49
5 Resultados y discusión -----	51
5.1 Sistemas H^+ -Lisina -----	52
5.2 Sistemas H^+ -Vanadio(V)-Lisina -----	56
6 Conclusiones -----	66
7 Bibliografía -----	68
8 Anexos -----	75

DEDICATORIA

A Dios

Por estar siempre en cada paso que doy en mi vida, por siempre alumbrarme en los momentos que pensaba que no había salida.

A San Onofre y la Virgen del Valle

Por siempre escucharme.

A mi Ángel de la guarda

Por siempre protegerme.

A mi padre Andrés Eloy Mata

Por ser el papa más dedicado del planeta, por estar presente en la diversas etapas de mi vida y por siempre buscar lo mejor para mí y mi hermana. Papi te quiero con todo mi corazón.

A mi mama Consuelo Fernandez

Por haberme traído a este mundo, por ser una madre dedicada y siempre buscar lo mejor para sus hijas. Mama te adoro y te amo.

A mi hermana Andreska Mata

Por ser la persona que me hace tocar tierra, por escucharme siempre sobre todo por soportarme sé que no soy fácil te amo hermana. Siempre juntas.

A mis abuelos Nilo, Yoya y Tirza

Por ser ese empuje extra que siempre se necesita, por siempre dar sin esperar nada a cambio y por estar siempre preocupados por el bienestar de sus nietos.

A mi amigo Diego Quintero

Por ser alguien que me ayuda a superarme en todos los aspectos de mi vida. Por ser ese amigo incondicional que todo el mundo desea tener. Te amo mi gordo precioso.

A mis amigas Maria Angelica y Delimar

Por brindarme el apoyo en el colegio y por apoyarme desde hace mucho en todos los planes de mi vida.

A mi familia

Por hacerme pasar momentos tan alegres.

A mis amigos Cindy, Nati, Andrea y Jean Carlos

Por ser los amigos más sinceros y más nobles que conozco los quiero grupo.

AGRADECIMIENTOS

Ante todo agradezco a la casa que vence la sombra por darme la enseñanza y la educación, por hacerme una futura profesional llena de ética criterio y dedicación.

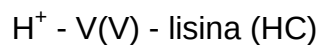
Agradezco al centro de equilibrio en solución específicamente a la profesora Mary Lorena y al profesor José Daniel por ser los precursores de mi tesis, les agradezco su dedicación y su ayuda en el transcurso de realización de esta trabajo.

Agradezco a la profesora María Rodríguez por generar en mi ese espíritu inagotable de alcanzar el conocimiento.

También agradezco a todos los profesores por brindarme el conocimiento necesario para ser un excelente químico.

RESUMEN

En el presente trabajo se estudiaron los sistemas:



Empleando medidas de fuerzas electromotrices $emf(\text{H})$ a 25°C y en KCl 3.0 M como medio iónico inerte. Se obtuvieron los siguientes resultados de los valores de las constantes de acidez en términos de pK_a para la lisina, $pK_{a1} = 2.71$ (3), $pK_{a2} = 9.59$ (3) y $pK_{a3} = 11.10$ (2). Se obtuvo además el modelo y las constantes de formación del sistema $\text{H}^+ - \text{V(V)} - \text{lisina (HC)}$. En el nivel de cálculo $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \text{C}^-$.

Especies	pqr	$\log \beta_{pqr}$				
$[\text{H}_4\text{VO}_2\text{C}_2]^{3+}$	4 1 2	46.6(2)	46.53(9)	46.83(7)	46.68(8)	46.57(9)
$[\text{H}_3\text{VO}_2\text{C}]^{3+}$	3 1 1	25.68(7)	25.74(4)	25.8(1)	25.85(3)	25.82(4)
$[\text{HVO}_2\text{C}]^+$	1 1 1	21.24(5)	21.41(4)	21.39(4)	21.49(3)	25.50(1)
$\sigma(\theta_c)$		0.029				
$\sigma(\theta_b)$			0.080			
$\sigma(\theta_{cf})$				2.23		
$\sigma(\theta_{bf})$					0.081	
$\sigma(E)$						0.081

SIMBOLOS

H,B,C	Concentraciones totales (analíticas) de H^+ , vanadio(IV), lisina (HC)
h, b, hc	Concentraciones en equilibrio de H^+ , VO^{2+} , HC
β_{pqr}	Constante de equilibrio en el nivel C^-
C_{pqr}	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r)
$emf(H)$	Medidas de fuerzas electromotrices (EV)
E	Potencial (mV) , pila REF // S / EV
E_0	Potencial <i>estándar</i> (mV), pila REF // S / EV
EV	Electrodo de vidrio, pila REF // S / EV
{H}	Disolución <i>madre</i> de ácido fuerte (K, H)Cl 3.0 M
{mi}	Medio iónico KCl 3.0 M
{OH}	Disolución <i>madre</i> 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
mM	Milimoles/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
T	Disolución <i>titulante</i>
U	Suma de mínimos cuadrados
θ_B	Nº medio de H^+ asociados / mol de V(IV)
θ_C	Nº medio de H^+ asociados / mol de lisina
R	Relación ligando metal
R	Representación de grupos alquilos
σ	Dispersión = $\sqrt{U/(ns.np - nk)}$

1. INTRODUCCION

1.1. Generalidades del vanadio

El descubrimiento del vanadio fue realizado en el año 1801 en México por el mineralogista español Andrés Manuel del Río, al analizar un mineral de plomo de coloración marrón, que después denominó *eritronio* debido a la coloración de sus sales al ser calentadas con ácidos, las cuales tomaban coloración rojo escarlata, propiedad que no presentaba ninguna otra sal metálica. Del Río creyó después que tan sólo había conseguido una nueva forma de cromo y declinó de su descubrimiento; 30 años después el químico sueco Nils Gabriel Sefström realizó el hallazgo del mismo elemento, al cual llamó *vanadio* en honor a la diosa *vanadis* de la mitología escandinava. Sin embargo, un tiempo después se precisó que el *eritronio* y el *vanadio* eran el mismo elemento y aunque el descubrimiento se le atribuyó a Del Río, se conservó el nombre de vanadio.¹

El vanadio es un elemento químico de símbolo V, número atómico 23, peso atómico 50.942 g/mol, está ubicado en la primera serie de transición, perteneciente al grupo 5B de la tabla periódica. Posee la configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$ con sus capas internas completas y tiene 2 isótopos estables.²

El vanadio está presente en una proporción aproximada del 0.02% en la corteza terrestre, sin embargo está ampliamente distribuido en una gran cantidad de minerales (se calcula que en más de 65), entre los que destacan la *patronita*, VS_4 (un sulfuro complejo), la *vanadinita*, $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ (vanadato de cloro y plomo) y la *carnotita*, $[\text{K}(\text{UO}_2)\text{VO}_4 \cdot 3/2 \text{H}_2\text{O}]$; este último es más importante como mineral de uranio, pero por lo general se recupera también el vanadio.²

En su forma pura es blando y dúctil. Puede trabajarse en caliente y frío fácilmente, pero debe calentarse en una atmósfera inerte o al vacío a causa de que se oxida rápido a temperaturas por encima del punto de fusión de su óxido. La resistencia del vanadio a los ácidos clorhídrico y sulfúrico es notable y resiste el ataque del agua regia mejor que la mayor parte de los aceros inoxidable. Sin embargo, el vanadio no resiste al ácido nítrico.³

El aislamiento del vanadio fue difícil. En 1831, Jöns Jacob Berzelius informó la obtención del metal, pero Henry Enfield Roscoe demostró que en realidad había obtenido nitruro de vanadio (VN). Roscoe obtuvo finalmente el metal en 1867 por la reducción de vanadio (III), VCl_3 , con el hidrógeno.⁴

El vanadio es un metal traza que se encuentra de forma natural tanto en el suelo como en el agua,⁵ presenta estados de oxidación de +2, +3, +4 y +5, **tabla 1**, estos reaccionan fácilmente con carbono, nitrógeno y oxígeno a temperaturas elevadas. Los iones del vanadio constituyen buenos ejemplos de los colores que son típicos de los compuestos de los metales de transición. El V^{+5} como VO_4^{3-} es incoloro. En disolución acuosa el ión vanadilo VO^{+2} es azul oscuro, el ión V^{+3} es verde, y el ion V^{+2} es violeta.⁶ La química de los dos últimos estados de oxidación, en las formas de vanadilo (vanadio (IV)) y vanadato (vanadio (V)), es particularmente relevante para la acción y los efectos de los compuestos de vanadio en los mamíferos.⁵

Los estados de oxidación y la respectiva estereoquímica asociada a los compuestos de vanadíos pueden observarse en la **tabla 1**.

Tabla 1. Estados de oxidación y estereoquímica del vanadio.²

Estado de oxidación	Numero de coordinación	Geometría	Ejemplos
V^{-I}, d^6	6	Octaédrica	$V(CO)_6^-$, $Li [V(bipy)_3] \cdot 4C_4H_8O$
V^0, d^5	6	Octaédrica	$V(CO)_6$, $V(bipy)_3$
V^I, d^4	6	Octaédrica Piramidal	$[V(bipy)_3]^+$ $\eta^5-C_5H_5V(CO)_4$
V^{II}, d^3	6	Octaédrica	$[V(H_2O)_6]^{2+}$, $[V(CN)_6]^{4-}$
V^{III}, d^2	3	Plana	$V[N(SiMe_3)_2]_3$, $V\{CH(SiMe_3)_3\}_3$
	4	Tetraédrica	$[VCl_4]^-$
	5	Bipiramidal	
	6	Bpt	$K_4[V(CN)_7] \cdot 2H_2O$ <i>trans</i> - $VCl_3(SMe_2)_2$, $VCl_3(NMe_3)_2$
V^{IV}, d^1	7	Bipiramidal pentagonal	$K_4[V(CN)_7] \cdot 2H_2O$
	6	Octaédrica	$[V(NH_3)_6]^{3+}$, $[V(C_2O_4)_3]^{3-}$, VF_3
	4	Tetraédrica Piramidal tetragonal Bpt	VCl_4 , $V(CH_2SiMe_3)_4$ $VO(acac)_2$, $PCl_4^+ VCl_5^-$ $VOCl_2$ <i>trans</i> -(NMe_3) ₂
V^V, d^0	6	Octaédrica	VO_2 (rutilo), K_2VCl_6 , $VO(acac)_2 \cdot pi$
	8	Dodecaédrica	$VCl_4(diars)_2$
	4	Tetraédrica	$VOCl_3$
	5	Bpt Octaédrica Bipiramidal pentagonal	$VF_{5(g)}$ $VF_{5(s)}$, V_2O_5 (muy distorsionado, casi bpt con un O distante); V_2S_5 $VO(NO_3)_3 \cdot CH_3CN$, $VO(Et_2NCS_2)_3$

En medio acuoso el vanadio presenta distintas características según su estado de oxidación y el *pH* del medio, modificando esto la capacidad de absorción de energía electromagnética de la especie química, lo que permite observar cambios de color en las disoluciones de los mismos según su estado electrónico y entorno químico. En la **tabla 2** se hace referencia a este hecho.⁷

Tabla 2. Características generales del vanadio en disolución acuosa.⁷

Valencia	Coloración	Condiciones	Especies
+2	Violeta	No reportadas	V^{2+} , VOH^+
+3	Azul-verdoso y marrón	$pH < 2.5$	V^{3+} , VOH^{2+} , $V_2(OH)_2^{4+}$, $V_2(OH)_3^{3+}$
+4	Azul marino	$pH < 3$	VO^{2+} , $VOOH^+$, $VO_2(OH)_2^{2+}$, $VO(OH)_2$
		$4 < pH < 10$	$VO(OH)_2(s)$, $V_8O_{42}^{12-}$
+5	Amarillo claro	$1 < - pH < 4$	VO_2^+ , VO_2OH
	Anaranjada	$5 < pH < 7$	$H_nV_{10}O_{28}^{n-6}$; (n=3-0)
	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-} , $V_2O_7^{2-}$
		$10 < pH < 14$	HVO_4^{2-} , $V_2O_7^{4-}$ VO_4^{3-}

Uno de los usos más frecuentes del vanadio es en los aceros al vanadio, denominados *ferrovanadios*, los cuales contienen 35 - 90 % de este elemento, según el caso. Los *ferrovanadios* se emplean en aplicaciones que requieren gran resistencia y fortaleza. También el vanadio como V_2O_5 como catalizador, es empleado en la conversión del SO_2 para la obtención de ácido sulfúrico. La actividad del V_2O_5 como catalizador de oxidación puede estar relacionada con su pérdida reversible de oxígeno, que tiene lugar a 700 a 1100°C.⁸

Por otro lado, la investigación de los efectos biológicos del vanadio en plantas y animales desembocó en el descubrimiento de aspectos importantes, entre otros el incremento en la oxidación de los fosfolípidos, así como una modesta reducción del nivel de colesterol en el plasma, comprobada en ensayos clínicos en humanos a mediados de los 60s. A partir de entonces, el papel biológico del vanadio ha evolucionado hasta ser reconocido en los 80s como un metal en ultra traza esencial con una función biológica elusiva y muchos posibles papeles regulatorios en el organismo, frecuentemente relacionados con rutas metabólicas de glucosa y lípidos, y con efectos enzimáticos tanto estimulantes como inhibitorios.⁹

Se ha observado la presencia vanadio en pequeñas cantidades en una gran variedad de alimentos como cereales, jugos de frutas enlatados, vino, cerveza, soya, avena, semillas de girasol, judías verdes, aceite de maní, zanahorias y ajo.¹⁰ Se debe tener en cuenta que cuando el vanadio se ingesta en cantidades muy altas puede tener un número de efectos negativos sobre la salud humana.¹¹

1.1.1 Comportamiento en los sistemas biológicos

En la biosfera, el V se encuentra en mayor proporción en la flora y fauna marina, aunque alcanza una importante concentración en hongos y otras especies terrestres menores.¹² No ha sido probado que el V sea esencial para los seres humanos pero sí para ciertas especies inferiores tales como pollos y ratas en las cuales su deficiencia reproduce alteraciones del metabolismo lipídico.¹³ En otros animales tales como las cabras el déficit de V provoca abortos y disminución de producción de leche, anomalías físicas y esqueléticas en los miembros y aumento de los niveles de glucosa sanguínea.¹⁴ En ratas los compuestos del V regulan los niveles de hormona

tiroidea en sangre y afectan el metabolismo de la glucosa y los lípidos¹⁵ además tienen un efecto diurético y natriurético e inhiben la actividad de la $\text{Na}^+/\text{K}^+\text{ATPasa}$ en riñón, cerebro y corazón. ¹⁶ También se determinó que una variedad de enzimas importantes son inhibidas por el V: ATP fosfohidrolasa, ribonucleasa, adenilatoquinasa, fosfofructoquinasa y glucosa 6 fosfatasa. ¹⁷

1.1.2. Exposición al vanadio

Para los humanos la principal fuente de exposición al V es la contaminación atmosférica producida principalmente por la quema de combustibles (fuel oil y carbón). Los niveles de V en el aire dependen de las estaciones y de la localización geográfica. Las grandes ciudades pueden tener anualmente en promedio niveles de V en el aire del orden de 20 a 100 ng/m^3 con mayores concentraciones en los meses invernales si utilizan el carbón como combustible para calefacción. ¹⁷ Las emisiones de V a la atmósfera se producen también en lugares próximos a las industrias siderúrgicas y refinerías de petróleo. Se estima que se liberan anualmente al medio ambiente cerca de 65000 tn de V de las cuales un 90% se originan por la combustión de petróleo y carbón y en la industria siderúrgica. En un estudio realizado por Kucera y col. ¹⁸, los niveles de V en sangre en niños expuestos (que vivían cerca de una planta metalúrgica) eran significativamente mayores ($0.078 \mu\text{g/l}$) que los de niños no expuestos ($0.042 \mu\text{g/l}$). En la costa este del lago Maracaibo (Venezuela) donde se llevan a cabo intensas actividades petroleras, algunos estudios clínico-epidemiológicos han revelado una alta incidencia de malformaciones congénitas del SNC probable-mente asociadas al V. ¹⁹ Si bien hasta el momento no hay pruebas definitivas de que los compuestos de V sean los agentes etiológicos de los defectos en el tubo neural, dichos compuestos están presentes en los alimentos producidos en la región en una concentración superior comparada con datos bibliográficos anteriores. ²⁰ Si bien no existe riesgo para la población general, la sobreexposición aguda o crónica a aire con partículas de V (V_2O_5 y otros compuestos

inorgánicos de V) en el lugar de trabajo traería riesgos a los seres humanos. Los efectos toxicológicos finales motivo de preocupación para las personas son la genotoxicidad y la irritación de las vías respiratorias. Puesto que no es posible determinar un nivel de exposición sin efectos adversos, la OMS recomienda reducir los niveles en la medida de lo posible.²¹ También existe la posibilidad de una contaminación ambiental accidental o intencional cuando se produce una quema masiva o un derrame de petróleo crudo y en estos casos los efectos podrían ser dramáticos sobre ciertos ecosistemas confinados.²²

1.1.3. Consumo, absorción, excreción y almacenamiento de vanadio

Diariamente consumimos alrededor de 1 µg de V proveniente del aire, 11 a 30 µg provenientes de los alimentos y de 1 a 30 µg/l provenientes del agua bebida lo que hace un total de 10 a 70 µgV/día.²³ Son ricos en este elemento los hongos, mariscos, semillas de eneldo, perejil y pimienta negra.²⁴ En el agua de bebida los niveles de V son variables (de 0.2 a más de 100 µg/l) y dependen de la localización geográfica. Varias investigaciones mostraron que el V es pobremente absorbido (sólo un 10%) desde el tracto gastrointestinal. La mayoría del V ingerido es transformado en la forma catiónica vanadilo en el estómago antes de ser absorbido en el duodeno mediante un mecanismo desconocido. En su forma aniónica vanadato se absorbe aproximadamente 5 veces más que en la forma vanadilo, a través de un sistema de transporte aniónico. Una vez que el vanadato alcanza el flujo sanguíneo parte es convertido nuevamente en ion vanadilo. Ambas formas químicas se unen a las proteínas albúmina y transferrina y son rápidamente transportados por la sangre a distintos tejidos. En animales crónicamente tratados mediante administración oral el V se acumula en el hígado, el riñón, el bazo, en los testículos y principalmente en los huesos.²⁴ El V ingerido se elimina mayormente por la bilis y finalmente por las heces y por orina. Las concentraciones de V en orina son generalmente mayores en las personas altamente

expuestas, aunque no se puede establecer una correlación directa con los niveles de exposición. En humanos y en animales la absorción cutánea no es significativa.

1.1.4. Toxicidad del vanadio

La DL_{50} del V depende de la especie, la dieta y la edad. En ratas para el metavanadato de sodio ($NaVO_3$) es de 0.15 mmol/kg peso corporal (pc) por vía intraperitoneal y de 0.8 mmol/kg pc por vía oral forzada.²⁵ En ratas y ratones expuestos por vía oral se obtuvieron valores de la DL_{50} del orden de 10-160 mg/kg pc para el V_2O_5 y otros compuestos de V pentavalente, mientras que para los compuestos tetravalentes los valores de la DL_{50} son del orden de 448-467 mg/kg pc.²¹ La toxicidad de los compuestos del V aumenta con el aumento de la valencia de este elemento, siendo los pentavalentes los más tóxicos.²⁶ La toxicidad aguda en animales por ingestión de compuestos de V lleva a disturbios nerviosos, parálisis de los miembros, falla respiratoria, convulsiones, deposiciones sanguinolentas y muerte. En gatos el $NaVO_3$ por vía intravenosa produjo vasoconstricción renal y disminución de la filtración glomerular.²⁷

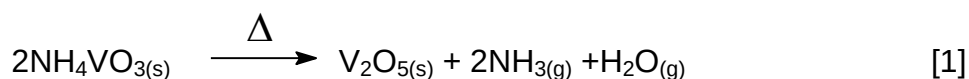
En humanos la toxicidad aguda de los compuestos de V es baja y no es sistémica. Por inhalación, los síntomas principales son irritación de los ojos y del tracto respiratorio superior con sangrado nasal, tos, rinitis, y dolor de garganta.²⁶ Debido a la ausencia de datos de toxicidad crónica el Programa Nacional de Toxicología de los Estados Unidos organizó un estudio en ratas de 2 años de duración sobre los efectos del V_2O_5 basándose en que esta sustancia es un contaminante ambiental e industrial con gran potencial de exposición en humanos. Esos estudios concluyen que la exposición a partículas de V_2O_5 produce tumores neoplásicos pulmonares en ratas machos y probable-mente en hembras y en ratones machos y hembras. También fueron observadas muchas otras lesiones no neoplásicas del tracto respiratorio (rinitis, hemorragia nasal, tos, dolor de garganta y asma) .²⁸

1.1.5. Utilización farmacológica del vanadio

Los compuestos del V han sido objeto de investigación como agentes que disminuyen los niveles séricos de glucosa, como antihipertensivos y como anorexígenos y como se ha visto previa-mente como anticancerígeno. El efecto tipo insulina de compuestos del V sobre células ²⁹ y animales diabéticos ³⁰ ha sido estudiado desde hace más de 20 años. Estudios realizados en humanos han demostrado que las sales y los complejos de V mejoran los síntomas de la diabetes. ³¹ Este efecto es atribuido a una acción sinérgica sobre la insulina a través de la inhibición competitiva del V sobre fosfatasas regulatorias de proteínas, específicamente la fosfatasa 1B, que es la primera en la cascada regulatoria de la insulina. ³² Sin embargo, el V suministrado oralmente en animales preñados es tóxico e inefectivo tanto por no normalizar la glucemia como por interferir con el desarrollo del feto. ³³ El sulfato de vanadilo (VOSO_4) disminuyó y mantuvo normalizada la presión sanguínea en ratas espontáneamente hipertensas. ³⁴ El V altera los niveles de neuropéptido Y en hipotálamo y, como consecuencia, disminuye el apetito y el peso corporal. ^{35,36} El VOSO_4 (en una dosis de 60 mg/día) es utilizado en nuestros días por atletas que realizan levantamiento de pesas para mejorar su rendimiento. ²⁶

1.2 Química del vanadio

El vanadio(V) posee la configuración de capa cerrada del argón. Su óxido más importante, V_2O_5 , se obtiene quemando el metal finamente dividido en exceso de oxígeno, pero se forma también cierta cantidad de óxidos inferiores. El método habitual de preparación consiste en calentar el metavanadato de amonio, según la reacción [1]. ²



Se obtiene como un polvillo de color naranja que al fundirse da cristales en forma de agujas rómbicas.

El V_2O_5 posee carácter fundamentalmente ácido, por lo que es fácilmente soluble en bases, pero también es soluble en ácidos. Las disoluciones de vanadio(V) se preparan generalmente disolviendo V_2O_5 en medio ácido o alcalino, ya que el mismo es poco soluble en agua.²

La naturaleza de los vanadatos (V) en disolución es un tema de investigación muy complejo debido a la gran cantidad de especies existentes, **figura 1**, cuya constitución en muchos casos ha sido y todavía sigue siendo controversial por las contradicciones de los resultados e interpretaciones obtenidas por diferentes métodos y autores.³⁷

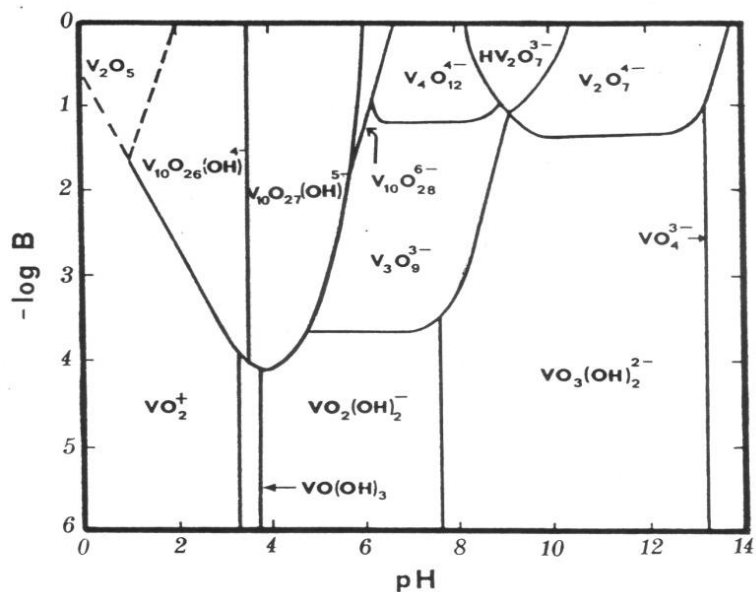


Figura1. Dominio de los vanadatos a 25°C en función del pH .³⁷

Se ha demostrado la existencia de especies catiónicas mediante medidas de transporte en soluciones fuertemente ácidas. Algunos datos obtenidos como puntos de inflexión en curvas de titulación y en curvas de titulación potenciométricas, pesos moleculares determinados por medidas de conductividad, han sugerido la presencia de especies como $\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_7^-$, $\text{HV}_6\text{O}_{17}^{3-}$, $\text{V}_{10}\text{O}_{27}^{4-}$, sin embargo, muchas de ellas fueron dudosamente validadas a pesar de que varios autores coincidían en su existencia.³⁸

En la formación de los vanadatos están involucradas reacciones de polimerización, donde generalmente se consumen o se liberan H^+ u OH^- a partir de una especie más sencilla tomada como nivel de referencia. El vanadio (V) se hidroliza y presenta dos regiones de equilibrios rápidos, en medio ácido ($1.0 \leq \text{pH} \leq 4.5$) y alcalino ($7.0 \leq \text{pH} \leq 12$), respectivamente, separadas por una tercera ($4.5 \leq \text{pH} \leq 7.0$) de equilibrios lentos,

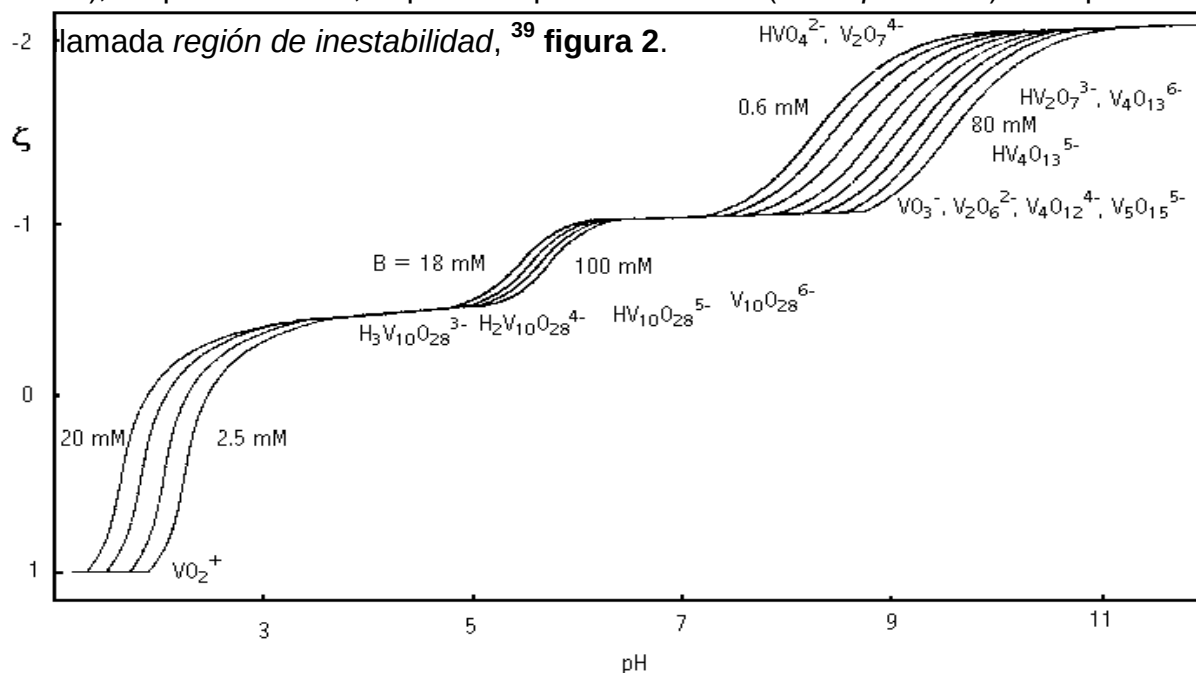


Figura 2. Carga por átomo de vanadio (ζ) en función del pH y la concentración total de V(V) , B .⁴⁰

En la **figura 2**, se puede observar la hidrólisis del V(V), donde se muestra la carga por átomo de vanadio (ζ) en función del pH para diferentes valores de concentraciones totales de metal **B**. Se puede apreciar tres regiones o zonas bien diferenciadas entre sí, dos de equilibrios rápidos en medio ácido y alcalino, separadas por una tercera zona de equilibrios lentos entre $0.6 < \zeta < 1.0$ la cual se le denomina como *región de inestabilidad*.^{41,42}

1.3 Química de los aminoácidos

Los aminoácidos son los monómeros de las proteínas. Dos aminoácidos se combinan en una reacción de condensación que libera agua formando un enlace. Estos dos restos aminoaciditos forman un dipéptido. Si se une un tercer aminoácido se forma un tripéptido y así, sucesivamente para formar un polipeptido.⁴³

La unión de varios aminoácidos da lugar a cadenas llamadas polipéptidos o simplemente péptido. Se hablará de proteína cuando la cadena polipeptídica supere los 50 aminoácidos o el peso molecular total supere a los 5000 uma. Existen unos 20 aminoácidos distintos componiendo las proteínas. La unión química entre los aminoácidos en las proteínas se produce mediante un enlace peptídico. Esta reacción ocurre de manera natural en los ribosomas, tanto del retículo endoplasmático como del citosol.⁴³

Los aminoácidos poseen dos grupos funcionales cacterísticos, un grupo amino $-NH_2$ y un grupo carboxílico $COOH-$. En general todos los aminoácidos de un hidrolizado son de tipo alfa, **figura 4**.⁴³

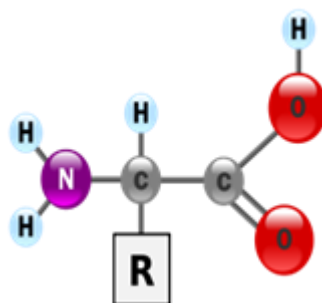


Figura 4. Estructura general de un aminoácido.⁴³

El esqueleto carbonado R es característico del aminoácido en cuestión, y es el que lo distingue del resto de los aminoácidos. Se le llama alfa al carbono que posee los grupos amino y grupo carboxílico. Dentro del grupo de los aminoácidos naturales, se hallan aquellos que son sintetizados por el organismo humano, estos son llamados no esenciales mientras que los que no son sintetizados se denominan esenciales, estos últimos son adquiridos en la dieta diaria. Solo se conocen 20 de los 70 aminoácidos conocidos.⁴⁴

El comportamiento anfótero se refiere a que, en disolución acuosa, los aminoácidos son capaces de ionizarse, dependiendo del *pH*, como un ácido (cuando el *pH* es básico), como una base (cuando el *pH* es ácido) o como un ácido y una base a la vez (cuando el *pH* es neutro). En este caso adoptan un estado dipolar iónico conocido como zwitterion, **figura 5.**



Figura 5. Esquema del equilibrio de un aminoácido.⁴³

La serie de los 20 aminoácidos más importantes poseen 4 sustituyentes distintos mostrando actividad óptica, lo que significa que puede girar luz polarizada cuando se examinan en un polarímetro. Por esta razón existen estereoisómeros de los aminoácidos, lo que trae como consecuencia que los compuestos que los presentan existen en dos formas llamadas enantiómeros, cuyas estructuras son imagen especular no superponibles, es decir, que son moléculas quirales.^{18,20}

La forma predominante de los aminoácidos depende del *pH* de la solución. Los aminoácidos se clasifican según sea su carácter ácido o básico: neutros (alifáticos, aromáticos, azufrados y secundarios), ácidos y básicos.

Sin embargo tiene más significado clasificarlo según su polaridad del grupo R en este caso la clasificación es:

Grupo R hidrófobos: esta familia contiene 5 aminoácidos con grupo R que son hidrocarburos alifáticos conocidos con el nombre de: alanina, leucina, isoleucina, la valina y la prolina. Dos con anillos aromáticos y uno con azufre, estos son fenilalanina, el triptófano y la metionina respectivamente, **tabla 3.**⁴⁵

Tabla 3. Aminoácidos cuyo grupo R son hidrofóbicos.⁴³

Aminoácidos con hidrocarburos alifáticos				
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH} \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HN}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ 2\text{HC} \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$
Alanina	Leucina	Isoleucina	Valina	Prolina
Aminoácidos con anillos aromáticos y con azufre.				
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	$\text{CH}_2(\text{S}-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$		
Fenilalanina	Triptófano	Metionina		

Aminoácidos con grupo R polares sin carga: son relativamente más solubles que los primeros en agua. Sus grupos R contienen grupos funcionales polares, neutros que forman fácilmente enlaces con el hidrogeno del agua, estos aminoácidos son la serina, treonina y la tirosina, **tabla 4.**⁴³

Tabla 4. Aminoácidos cuyo grupo R son polares sin carga.⁴⁶

$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$
Serina	Treonina	Tirosina

Como se puede apreciar en las estructuras de estos aminoácidos la polaridad de los mismos se debe al grupo OH característicos de los mismos. También pertenecen a este grupo la asparagina, la glutamina y la cisteína, **tabla 5.** La polaridad de los dos primeros se debe a la presencia de sus grupos amidicos y la polaridad de la cisteína al grupo -SH. Existe un aminoácido fronterizo en este grupo llamado glicocola, puesto que se clasifica como un aminoácido no polar, pero su grupo R que es el hidrogeno es

demasiado pequeño para que pueda influir en la polaridad de los grupos aminos y carboxilo.⁴⁵

Tabla 5. Aminoácidos cuyo grupo R son polares cargados.⁴³

$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \parallel \quad \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \parallel \quad \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{SH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$
Asparagina	Glutamina	Cisteína

Aminoácidos con grupo R cargado positivamente: son aminoácidos básicos en los que el grupo R posee carga positiva a *pH* 7, todos poseen 6 átomos de carbono constituidos por la lisina que contiene dos grupos aminos en la cadena alifática, la arginina que contiene un grupo guanidinio con carga positiva, y la histidina que contiene la función imidazolio, que es débilmente básica, **tabla 6**.

Tabla 6. Aminoácidos cargados positivamente.¹⁸

$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{C}=\text{NH} \quad \text{NH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{NH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$
Lisina	Arginina	Histidina

Aminoácidos con grupo R cargados negativamente: pertenecen a este grupo los ácidos aspárticos y glutámico, cada uno posee un segundo grupo carboxilo que se halla ionizado por completo lo que le confiere la carga negativa a *pH* 7, **tabla 7**.

Tabla 7. Aminoácidos cargados negativamente.⁴³

$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Acido aspártico	Acido glutámico

Además de los 20 aminoácidos corrientes y otros menos corrientes se conocen 150 mas que se encuentran en la células y en diferentes tejidos en forma libre o combinada, pero nunca en las proteínas, la mayor parte son derivados de los alfa aminoácidos pero también existen β -aminoácidos y γ -aminoácidos γ . Algunos actúan como precursores o intermediarios importantes en el metabolismo como la β -alanina que es precursor de la vitamina ácido pantoténico.

1.4 Química de la lisina

La lisina o ácido 2,6-diaminohexanoico, **figura 6**, es un aminoácido esencial básico que junto con la arginina se encuentra cargado positivamente a pH neutro. Su símbolo es K en código de una letra y lys en tres letras. Es un elemento esencial para la construcción de todas las proteínas en el organismo. Desempeña un papel esencial en la absorción del calcio en la construcción de las proteínas musculares, en la recuperación de las intervenciones quirúrgicas o de las lesiones deportivas y, en la producción de hormonas, enzimas y anticuerpos.⁴⁶

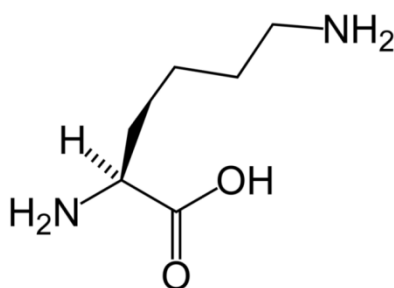


Figura 6. Estructura del aminoácido lisina.⁴⁷

En el caso aminoácidos cargados positivamente, se establecen equilibrios en solución entre cuatro formas iónicas distintas. Dichos equilibrios vienen determinados por las constantes de equilibrio del grupo carboxilo y los grupos amino representado en la

figura 7, donde se introduce el denominado ion dipolar o zwitterion, que corresponde a la forma del aminoácido en la que el grupo α -carboxilo y los grupos aminos disociados, identificando este punto como el isoelectrico.⁴⁸

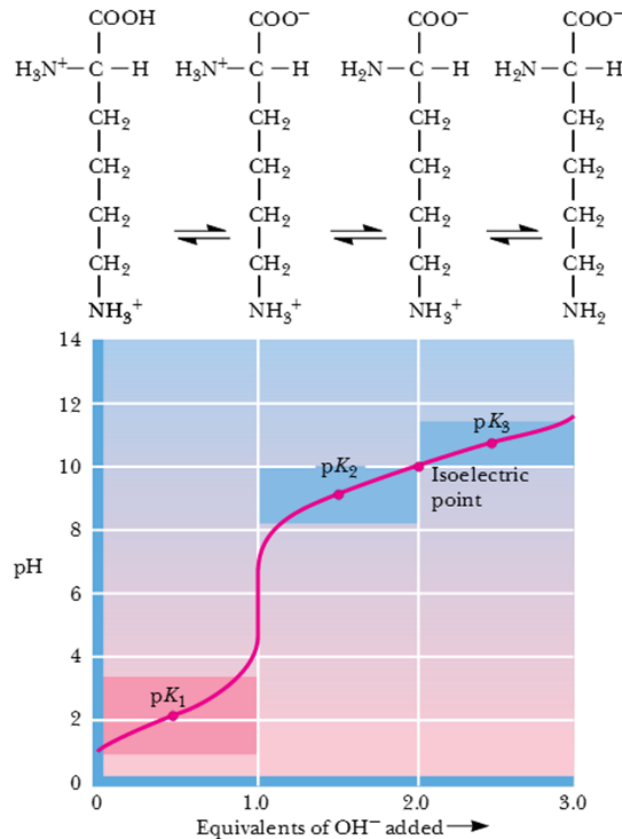


Figura 7. Reacciones de equilibrio del aminoácido lisina y representación gráfica del pH vs equivalentes de OH^- .⁴⁸

La lisina estimula la liberación de la hormona de crecimiento; esto ha hecho que se utilice, sola o combinada con otros aminoácidos, en niños para estimular el crecimiento y en ancianos para retrasar el envejecimiento.⁴⁶

Funciones que desempeña ⁴⁶

- Ayuda a sintetizar junto a la vitamina C, el aminoácido carnitina.
- Mejora la función inmunitaria.

- Favorece la producción de anticuerpos.
- Asegura la absorción y distribución del calcio
- Es fundamental en el desarrollo infantil estimulando en el crecimiento.
- Ayuda al tratamiento del Herpes simple labial.
- Mejora la función gástrica.
- Minimiza el daño que la glucemia causa en los ojos
- Colabora con la reparación celular
- Participa en el metabolismo de los ácidos grasos. Si se mezcla con la L-carnitina ayudará a esta en la disminución notable de los niveles de colesterol en la sangre.
- Junto a la vitamina C puede ayudar a retrasar o impedir las metástasis cancerosas.
- Participa en la síntesis del colágeno.
- Construcción de todas las proteínas musculares.
- Recuperación de las intervenciones quirúrgicas.
- Ayuda a equilibrar los niveles de nitrógeno.

Su déficit puede provocar ⁴⁶

- Anemia
- Deficiencia en la capacidad de respuesta inmunitaria
- Alteraciones de colágeno.
- Alteraciones gástricas.
- Alteraciones en el correcto desarrollo infantil
- Cambios de humor
- Falta de concentración
- Falta de apetito.
- Mala absorción y distribución de calcio.
- Pérdida de peso
- Trastornos de metabolismo de los lípidos.
- Trastornos de crecimiento.

Alimentos ricos en lisina

Son muchos los alimentos que lo contienen. Estos son los más importantes:

Origen animal: carnes rojas, cerdos, aves, pescados (bacalao y sardinas), queso en especial el parmesano, huevos.⁴⁶

Origen vegetal: arroz integral, cereales integrales, espárragos, espinaca, frijol, legumbres, lentejas, levadura de cerveza, nuez de la india, quínoa, soja, vegetales, semillas.⁴⁶

La **tabla 8**, reúne los valores de pK_a del sistema H^+ -lisina reportados en la bibliografía, en diferentes condiciones experimentales.

Tabla 8. Valores de pK_a del sistema H^+ -lisina reportados en la bibliografía, reportados en diferentes escalas de actividades y métodos de obtención.

Medio iónico M / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
KCl 0.10M / 25°C (<i>emf</i> (H))	2.16	9.19	-	49
KCl 0.20M / 25°C (<i>emf</i> (H))	-	9.20		50
I = 0.02 M / 25 °C (RMN, EPR)	-	9.27		51

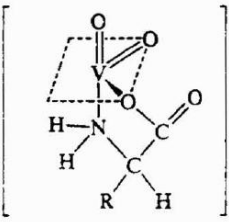
Los errores en los valores de pK_a , no fueron reportados

Se observa que solo han sido reportados en KCl, dos de los tres pK_a .

1.5 Complejos de V(V)-lisina

Después de realizar una exhaustiva investigación bibliográfica, solo se consiguió un trabajo. P. Lagrange en 1998,⁵² empleando medidas de *emf*(H), en $NaClO_4$ y a una temperatura de 25°C, reporto la formación de una especie, con su respectiva constante de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ y su posible estructura, **tabla 9**.

Tabla 9. Valores de $\log \beta_{pqr}$ obtenidos por Lagrange, en NaClO_4 1M a 25°C .⁵²

Ligando	Complejo (pqr)	$\log \beta_{pqr}$	Estructura propuesta
Lisina	1:1:1	18.81(4)	

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar la especiación y las correspondientes constantes de estabilidad, de los complejos formados en el sistema H^+ -vanadio (V)-lisina, mediante medidas de fuerza electromotrices $emf(H)$ en KCl 3.0 M a 25°C.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

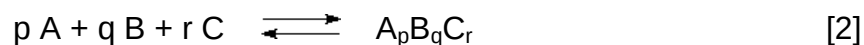
1. Determinar las constantes de acidez del sistema H^+ -lisina mediante medidas de $emf(H)$ en KCl 3.0 M a 25°C.
2. Determinar las constantes de estabilidad de los complejos obtenidos para el sistema H^+ -vanadio (V)-lisina, empleando medidas de $emf(H)$ en KCl 3.0 M a 25°C.

3. FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1 Ley de acción de masas y escala de actividades

Esta ley enunciada por los químicos noruegos por Cato Guldberg y Peter Waage en 1867 establece que: *“para una reacción reversible en equilibrio y a temperatura constante, se tiene una relación determinada entre la concentraciones de reactivos y productos que son iguales el valor de una constante”*.⁵³

En una disolución acuosa, con la presencia varios reactivos A, B, C, interaccionan para formación de uno o varios complejos $A_pB_qC_r$, brevemente (p,q,r), según el esquema general de reacciones [2].



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

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

donde a, b y c son las concentraciones en equilibrio de los reactivos A, B y C, c_{pqr} , β_{pqr} y Φ_{pqr} representan la concentración, la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p,q,r), respectivamente.

El balance de masas correspondiente para la reacción [2], establece que el número de moles de átomos de un reactivo dado (bien sea A, B, C) debe permanecer constante a través de reacciones químicas ordinarias.

Para este caso se tienen los balances de masas [4], [5] y [6]

$$A = a + \sum \sum \sum p \Phi_{pqr}^{-1} \beta_{pqr} a^p b^q c^r \quad [4]$$

$$B = b + \sum \sum \sum q \Phi_{pqr}^{-1} \beta_{pqr} a^p b^q c^r \quad [5]$$

$$C = c + \sum \sum \sum r \Phi_{pqr}^{-1} \beta_{pqr} a^p b^q c^r \quad [6]$$

En disoluciones de un electrolito inerte y con altas concentraciones del mismo, tanto los coeficientes de actividad de los reactivos y complejos permanecen constantes e iguales a uno por definición ($\Phi_{pqr} = 1$), 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.⁵⁴ Debido a esto es posible trabajar con concentraciones en lugar de actividades en las expresiones termodinámicas como la Ley de acción de Masas [3], la Ecuación de Nernst, etc., lo cual ha permitido en los últimos años que en el estudio de equilibrios complicados sea empleado el método del medio iónico inerte. Cuando se trabaja en soluciones acuosas, el coeficiente de actividad Φ_{pqr} se hace igual a 1 conforme se disminuye notablemente la concentración, es decir se tiene una dilución infinita; análogamente, en la escala de medio iónico inerte, los coeficientes de actividad se hacen iguales a la unidad, según la composición de la disolución se acerca a la del medio iónico.

3.2 Constantes de estabilidad

Las constantes de estabilidad de complejos en disolución a una temperatura dada son usualmente reportadas como un cociente de actividades (constante de estabilidad termodinámica), que debería ser independiente del medio iónico, o del cociente de las concentraciones (constante estequiométrica de estabilidad) que son válidas solo para composiciones particulares.⁵⁵

Las reacciones que forman los complejos metálicos generalmente ocurren en etapas sucesivas y cada una de ellas posee una constante de equilibrio denominada *constante*

de estabilidad sucesiva K_i . Estas constantes cuanto mayor sea su valor, tanto mayor será la concentración del complejo al alcanzar el estado de equilibrio y son una medida de la magnitud de la asociación de los reactantes.⁵⁶

También con mayor frecuencia se emplea una segunda clase de constante de equilibrio llamada *constante de estabilidad global*, β , la cual se define como el producto de las *constantes de equilibrio sucesivas* respectivas. Así, en un sistema que posee dos equilibrios sucesivos, $\beta_1 = K_1$ y $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$; en general, se tendrá que $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$.⁵⁶

Termodinámicamente, la constante de equilibrio de una reacción es una medida de la cantidad de calor liberado y de la variación de entropía que tuvo lugar durante la misma. Cuanto mayor es la cantidad de calor que se libera, tanto más estables son los productos de reacción. Cuanto mayor es el desorden de los productos en relación con los reactivos, tanto mayor será el aumento de entropía que acompaña a la reacción y tanto mayor será también la estabilidad de los productos. Los cambios de energía pueden relacionarse con la constante de estabilidad mediante la ecuación [7].⁵⁷

$$\Delta G = -RT \ln \beta \quad [7]$$

Por su parte, los cambios de entropía que acompañan la formación de un complejo, pueden calcularse mediante la aplicación de la ecuación [8], la cual involucra los cambios de entalpía, tomando en cuenta la energía de solvatación y los cambios energéticos producidos por la ruptura de enlaces en los reactantes y la formación de nuevos enlaces en los complejos resultantes.

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad [8]$$

La influencia de la entropía en la estabilidad de un complejo también puede explicarse considerando que si un proceso determina un aumento del número de partículas independientes, irá asociado a un aumento de entropía, es decir, mayor número de partículas independientes, lo que implica un mayor desorden en el sistema. Por ejemplo, durante el proceso de coordinación de una molécula de etilendiamina se liberan dos moléculas de agua, por lo tanto este proceso está acompañado por una variación de entropía favorable. Como se mencionó más arriba, los ligandos tri, tetra y polidentados, en general, pueden reemplazar tres, cuatro o más moléculas de agua, respectivamente, para formar complejos aún más estables, por lo tanto, un agente quelatante formará complejos con iones metálicos más estables que un ligando análogo no quelatante.⁵⁷

El número de átomos del anillo que forma un quelato es también un factor determinante de la estabilidad de un complejo metálico. Los quelatos metálicos más estables contienen ligandos saturados que forman anillos de cinco miembros o ligandos no saturados que forman anillos de seis miembros.⁵⁷

La estabilidad de muchos complejos se puede explicar mediante un simple modelo electrostático, lo cual permite predecir el calor de reacción producido durante la formación de un complejo. Sabiendo que las partículas electrizadas con cargas de diferente signo se atraen y que estas atracciones o repulsiones dependen de la distancia a la cual se encuentran las partículas cargadas, siendo tanto más intensas cuanto menor es la distancia, cabe esperar que los complejos formados por iones de signos opuestos sean los más estables. Cuanto mayor sea su carga y mayor su radio, tanto mayor deberá ser la estabilidad del complejo resultante; por tanto, los iones pequeños están favorecidos porque pueden acercarse más. Así, la estabilidad de los complejos debiera aumentar con la carga del ion metálico, aunque esta dependencia varía con el tamaño del ion, es decir, un catión muy pequeño dotado de dos cargas

puede formar complejos de estabilidad comparable a la de los complejos de cationes más grandes de mayor carga. A pesar de ello, la relación carga/radio juega un papel más importante que la carga por sí misma o el radio, ya que se ha encontrado que mientras mayor sea la relación carga/radio, mayor será la estabilidad del complejo formado.⁵⁷

3.3. Análisis de los datos en equilibrio

Una de las herramientas fundamentales en la determinación de constantes de formación es el uso de las llamadas funciones de formación, que permiten dar una mejor interpretación a los resultados experimentales. Las funciones θ_C y θ_B por ejemplo, las cuales representan el número medio de moles de protones asociados por mol de ligando y metal respectivamente, mostrada en las ecuaciones [9] y [10], o bien una equivalente a esta Z_C que representa el número de protones disociados por mol de ligando o metal, [10], permiten manejar e interpretar la data de medidas de fuerzas electromotrices (*emf*) de una forma más sencilla.⁵⁵

$$\theta_C = \frac{H-h+a}{C} \qquad \theta_B = \frac{H-h+a}{B} \qquad [9]$$

$$Z_C = \frac{h-H-a}{C} \qquad Z_B = \frac{h-H-a}{C} \qquad [10]$$

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

El cálculo de las concentraciones de especies en el equilibrio es la tarea principal "*del análisis de equilibrio*" de reacciones químicas cuyo equilibrio es desconocido; para ello se trata entonces de diseñar experimentos que generen un conjunto de datos, los

cuales pueden ser tratados de tal modo, que a través del seguimiento de la concentración en el equilibrio, de uno de los componentes de la reacción, se pueda llegar a deducir las especies principales que conforman el equilibrio, y sus correspondientes constantes de formación. Pero no siempre la obtención de un modelo adecuado de especies que ajuste a los datos experimentales resulta fácil de deducir.^{55,58}

Diferentes programas computacionales, como el LETAGROP,^{58,59} SGOBS,⁵⁹ LEAST,⁶¹ MINQUAD y SUPERQUAD,⁴⁵ han sido empleados para la determinación de constantes de equilibrio.

Si tenemos por ejemplo el caso de complejos del tipo H_pB_q (hidrólisis de un metal B), en primer lugar se plantean los correspondientes balances de masa, que en este caso vendrán expresados por las ecuaciones [11] y [12].⁵⁵

$$B = b + \sum \sum q \beta_{pq} h^p b^q \quad [11]$$

$$BZ = H - h = \sum \sum q \beta_{pq} h^p b^q \quad [12]$$

Los valores de β_{pq} pueden ser determinados a partir del conjunto de datos (B , Z , h). Naturalmente no es directo, saber cuáles, son los valores exactos de p y q , de manera de poder establecer la estequiometría correcta del complejo, pero *suposiciones* que van en acuerdo con las características electrónicas y geométricas del metal y el o los ligandos, pueden dar una idea del tipo de coordinación que presentarán las especies, facilitando las *suposiciones correctas*, de los valores (p,q) , construyendo así el denominado “*modelo teórico de especies*” que esté en acuerdo con los valores experimentales.⁶²

La ecuación [12] también puede expresarse como [13].

$$BZ = H - h - \Delta = \sum \sum q \beta_{pq} h^p b^q \quad [13]$$

El valor de h está relacionado directamente con la ecuación Nernst [14],⁶² la cual se utiliza para calcular el potencial de un electrodo cuando las condiciones no son las estándar (concentración 1 M, presión de 1 atm, temperatura de 298 K ó 25 °C):

$$E = E_0 - 59.154 \log h + jh \quad [14]$$

donde E es el potencial medido empleando medidas de fuerzas electromotrices (*emf*), E_0 y j , representan el potencial en condiciones estándar y el potencial de la unión líquida respectivamente, donde ambas son constantes las cuales no pueden ser determinadas de forma independiente. Para determinar los valores de los parámetros E_0 y j , se realiza una titulación ácido – base, los datos obtenidos de esta etapa son analizados empleando el programa LETAGROP,⁵⁹ minimizando la función [15], empleando el método de mínimos cuadrados.

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad [15]$$

Los mínimos cuadrados, es una técnica de análisis numérico encuadrada dentro de la optimización matemática, en la que, dados un conjunto de pares (o ternas, etc), se intenta encontrar la función que mejor se aproxime a los datos (un "mejor ajuste"), de acuerdo con el criterio de mínimo error cuadrático.³⁹ El *método de los mínimos cuadrados ordinarios* consiste entonces en hacer mínima la suma de los cuadrados residuales, es decir lo que tenemos que hacer es hallar los estimadores que hagan que esta suma sea lo más pequeña posible.⁶¹

Ahora bien, si tenemos n conjunto de datos [16], por ejemplo para un complejo $H_pB_qC_r$.

$$\theta_C(pH, H, B, C)_{ns} \quad [16]$$

Se puede suponer entonces un modelo [17] de especies más probable:

$$(p, q, r, \beta_{pqr})_{ns} \quad [17]$$

cuyos correspondientes valores calculados del modelo [17] vendrá definido por el siguiente conjunto de datos, que por simplicidad lo llamaremos *modelo*, según [18],⁴⁵

$$\theta_C^*(pH, , B, C, (p,q,r, \beta_{pqr}))_{nk} \quad [18]$$

donde nk representa las nk constantes β_{pqr} . Los errores sistemáticos en E_o , j y en las concentraciones H, B y C los denominaremos nks según la expresión [19]

$$U = U ((\beta_{pqr})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [19]$$

Se puede buscar entonces aquel *modelo*, que incluya todas las especies razonablemente posibles, variando sistemáticamente la combinación de constantes de equilibrio y errores, hasta alcanzar un valor mínimo de las sumas de mínimos cuadrados U o bien, de las respectivas dispersiones [20], donde ns, es el n° de experimentos y (n = ns.np) el n° de datos en cada uno de ellos, siendo np el número de puntos en cada caso.⁶⁵

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{((ns-np)-nk)}} \quad [20]$$

La función que se minimiza en este caso viene dada por la ecuación [21].

$$U_2 = \sum (\theta_c - \theta_c^*)^2 \quad [21]$$

También para sistemas de tres o más componentes, desde hace años en el Centro de Equilibrios en Solución, se comenzó a desarrollar el tratamiento $\theta_{\text{fondo}} (\theta_f)$.⁶⁴ El análisis es simple, consiste en separar aquellas contribuciones de reacciones conocidas que ocurren en el sistema las cuales liberan o consumen protones, como son las reacciones ácido-base del ligando y las reacciones de hidrólisis del metal, y de esta manera considerar sólo la parte que es de interés, que son las reacciones de formación de complejos.⁵⁵

El análisis θ_f en particular consiste en substraer del número total de moles de protones liberados $B.\theta$, aquella fracción que corresponda a las reacciones ácido- base del ligando, y la contribución de las reacciones de hidrólisis del metal. En estos casos se ha modificado apropiadamente el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP⁵⁹ y (LETAGROP/FONDO)⁶⁵ a fin de analizar las funciones [22, 23].

$$U_3 = \sum (\theta_{Bf} - \theta_{Bf}^*)^2 \quad [22]$$

$$U_4 = \sum (\theta_{Cf} - \theta_{Cf}^*)^2 \quad [23]$$

También es posible minimizar el potencial medido a través de $emf(H)$. En este caso la función que se trata, viene dada por la ecuación [24].

$$U_5 = \sum (E - E^*)^2 \quad [24]$$

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 Reactivos y disoluciones

- HCl ampolla 0.100 M Fixanal Riedel-de Haën, Sigma-Aldrich
- KOH ampolla 0.100 M Fixanal Riedel-de Haën, Sigma-Aldrich
- KCl recristalizado
- V₂O₅. Merck p.a.
- Ftalato ácido de potasio (KHC₈H₄O₄) Riedel-de-Haën, Sigma-Aldrich
- Lisina
- N₂ libre de CO₂
- Agua tridestilada.

A partir de los cuales se prepararon las siguientes disoluciones, **tabla 10**.

Tabla 10. Disoluciones empleadas.

Disolución	Método de preparación y análisis
{mi}	Medio iónico 3.0 M. Se empleó por pesada de KCl seco a 110 °C, dilución y aforo en atmósfera de N ₂
{H}	Disolución de (K, H) Cl 3.0 M, se empleó por pesada y dilución del KCl, previa adición de la ampolla de HCl; se aforo y fue normalizada frente a la solución básica {OH}
{OH}	Disolución de K(OH, Cl) 3.0 M, igualmente por pesada y dilución del KCl, previa adición de la ampolla de KOH, la disolución se afora en atmósfera de N ₂ y se normalizó frente a ftalato ácido de potasio (KHC ₈ H ₄ O ₄)
{V(V)}	Se preparó a partir del V ₂ O ₅ que se disolvió en KOH, (KCl 3000 mM), en atmósfera de N ₂ , la disolución resultante se normalizó con una disolución de Fe(II) en H ₂ SO ₄ 1 M, la cual se valoró vs. KMnO ₄
Lisina	La lisina se empleó por pesada directa del producto comercial seco y recristalizado

4.2. Medidas de $emf(H)$

La medidas de $emf(H)$ permite medir al menos una de las concentraciones en equilibrio de las especies iónicas en disolución con gran exactitud y sin suposiciones y por ello son empleadas para la determinación de las constantes de equilibrio. En este trabajo la concentración de los iones H^+ en equilibrio h se determinó mediante la pila [25], donde $REF = KCl\ 3.0\ M / KCl\ 3.0\ M, Hg_2Cl_2 / Hg, Pt;$



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

A 25 °C el potencial (mV) de la pila [25] viene dado por la ecuación [14], siendo E_o el potencial normal y J , una constante relacionada con el potencial de la unión líquida //.

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

4.3. Instrumentos de medida

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

En la **figura 8**, se muestra una foto con el montaje del equipo empleado en este trabajo

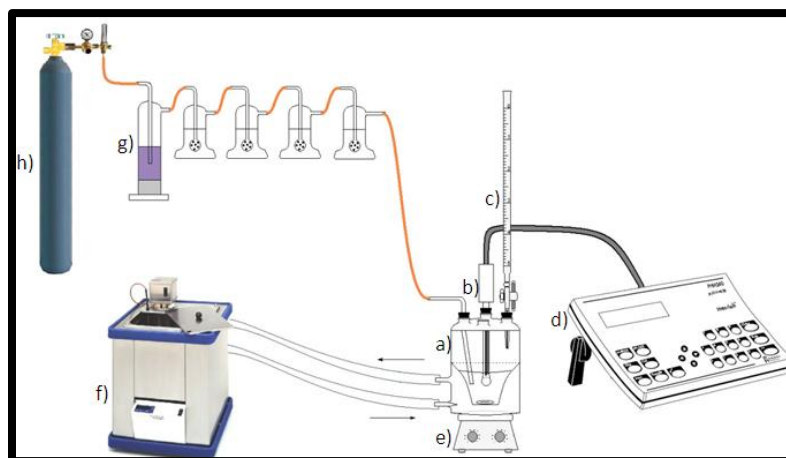


Figura 8. Esquema del equipo empleado. a) Celda de reacción. b) Electrodo de vidrio con referencia interna. c) Bureta. d) pHmetro. e) Sistema de agitación. f) Termostato de agua. g) Vasos lavadores. h) Bombona de N_2 .⁶⁶

4.4. Procedimiento de medida

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

La disolución del reactor se mantuvo agitada magnéticamente bajo atmósfera de N_2 , libre de CO_2 y O_2 , burbujeando el gas a través de una serie de frascos lavadores que contenían disoluciones de V(II) en medio ácido y en presencia de Zn(Hg), HCl 0.1 M,

KOH 0.1 M y KCl 3.0 M, con el fin de eliminar O₂, impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico, respectivamente. Tanto el equipo, como el operador se mantendrán en un ambiente termostatzado a 25.0 (1) °C.

Los experimentos se realizaron en dos etapas. En la *etapa 1* de cada experimento se valoró una alícuota de la disolución {H} contenida en el reactor, **figura 8**, con la disolución {OH} hasta alcanzar la neutralidad, con el fin de determinar los parámetros E_o y J_H de la ecuación [14].

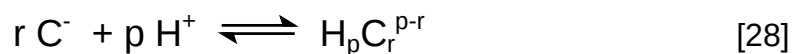
Para el sistema H⁺-lisina, una vez concluida esta *etapa*, y se agregó una cantidad pesada de lisina, una vez disuelto ésta, se valoró la disolución resultante con la disolución {H} o {OH} según fue el caso.

En el caso del sistema H⁺-V(V)-lisina, una vez concluida la *etapa 1*, se agregó una cantidad pesada de lisina, una vez disuelta ésta, se añadió una alícuota de V(V) y se valoró la disolución resultante con la disolución {H} o {OH} según era el caso. Fueron empleadas varias relaciones ligando:metal **R**.

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1. Sistema H^+ - lisina

Los datos del sistema H^+ -lisina, fueron tratados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP,^{62,63} minimizando la función $\theta_C(pH)$, según el nivel de reacciones [28].



En la **figura 9** se indican los valores de $\theta_C(pH)$, donde los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo, fue construida suponiendo las especies y sus respectivas constantes de protonación, dadas en la **tabla 11**, se observa un excelente ajuste entre el modelo de especies propuesto y los datos experimentales.

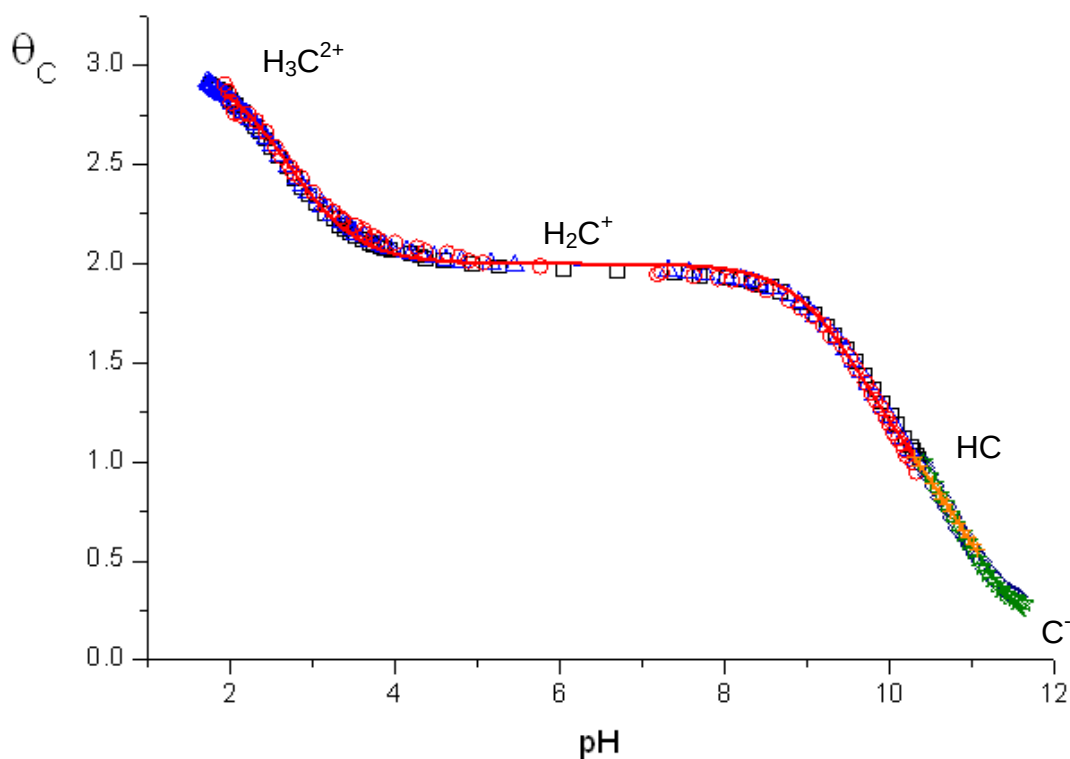


Figura 9. Curva $\theta_C(pH)$, para el sistema H^+ - lisina en KCl 3.0 M, a 25 °C, obtenida mediante medidas $emf(H)$.

De la figura anterior se observa que en el intervalo $2 \leq pH \leq 3$ y $\theta_c = 3$, existe la especie protonada H_3C^{2+} . Para valores de $\theta_c = 2$ está presente el ion H_2C^+ , el cual es capaz de perder sucesivamente dos protones hasta formar la especie neutra HC y el ion C^- .

Tabla 11. Constantes de protonación, en términos de $\log \beta_{por}$, para el sistema H^+ -lisina obtenidas en el nivel C^- , según el nivel de reacciones [28] en KCl 3M, a 25°C, mediante medidas de $emf(H)$

Modelo	$\log \beta_{por} (3\sigma)$
$C^- + H^+ \rightleftharpoons HC$	11.10(2)
$C^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2C^+$	20.69(1)
$C^- + 3H^+ \rightleftharpoons H_3C^{2+}$	23.40(2)
$\sigma(\theta_c)$	0.026

También fueron calculados los valores de pK_a , del sistema H^+ -lisina. La **tabla 12**, muestra los resultados obtenidos. El valor de pK_{a1} representa la disociación del protón unido al grupo carboxílico, el pK_{a2} la disociación del protón unido al grupo amino que se encuentra en el carbono α al grupo carboxílico y el pK_{a3} la disociación del protón unido al grupo amino que se encuentra en la cadena lateral.

Tabla 12. Valores de pK_a del sistema H^+ - lisina obtenidos en KCl 3.0 M, a 25 °C, mediante $emf(H)$.

$pK_a(3\sigma)$	
pK_{a1}	2.71(3)
pK_{a2}	9.59(3)
pK_{a3}	11.10(2)

A partir de las constantes de protonación dadas en la tabla 7, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -lisina, **figura 10**.

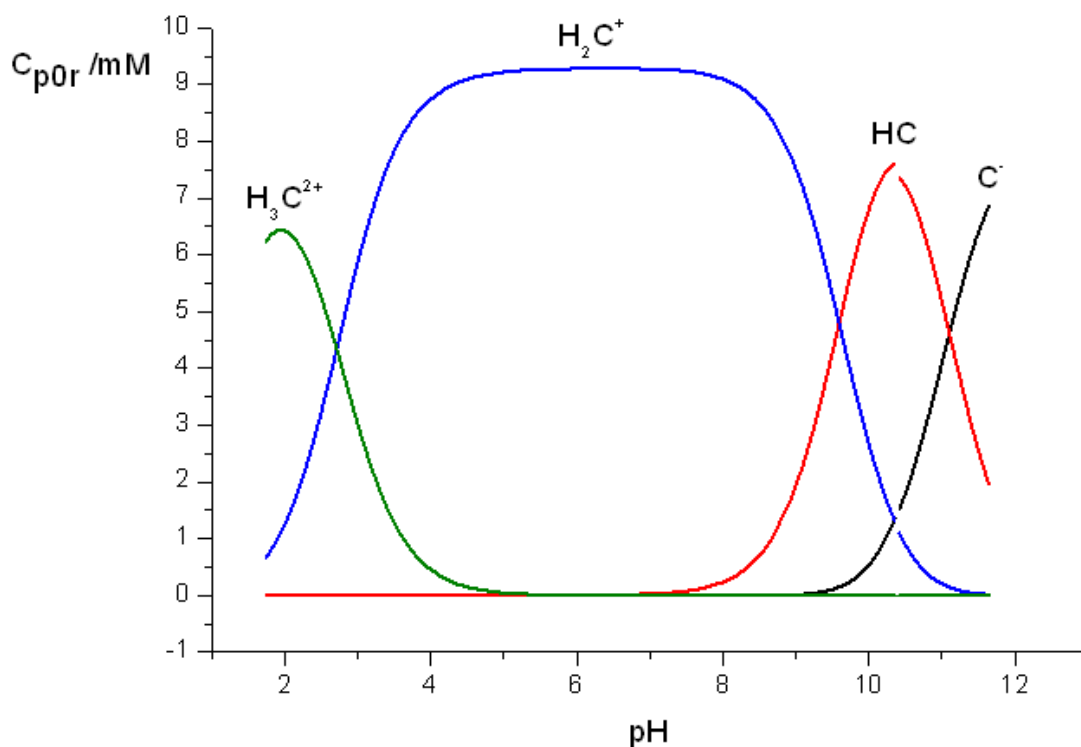


Figura 10. Diagrama de distribución de las especies del sistema H^+ - lisina, (KCl 3.0 M, a 25 °C, $\text{emf}(\text{H})$).

Como se observa en la **figura 10**, en el intervalo $2 \leq \text{pH} \leq 3$ la especie más abundante es H_3C^{2+} , mientras que para la zona $3 \leq \text{pH} \leq 9.5$ predomina H_2C^+ , en el intervalo $9.5 \leq \text{pH} \leq 11$ predomina HC y a $\text{pH} > 11$ comienza aparecer la especie C^- .

En la **tabla 13** reúne a modo comparativo los valores de los pK_a obtenidos en este trabajo con los reportados en la bibliografía en diferentes escalas de actividades y métodos de obtención.

Tabla 13. Valores comparativos de los valores de pK_a de la lisina obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía.

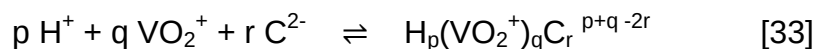
Medio iónico M / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
KCl 0.10M / 25°C (<i>emf</i> (H))	2.16*	9.19*	-	49
KCl 0.20M / 25°C (<i>emf</i> (H))	-	9.20*		50
I = 0.02 M / 25 °C (RMN, EPR)	-	9.27*		51
KCl 3M / 25°C (<i>emf</i> (H))	2.71(3)	9.59(3)	11.10(2)	Este trabajo

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

De la tabla anterior se observa que los valores de pK_a obtenidos son un poco más altos que los reportados por los otros autores; además fue obtenido el pK_{a3} que no había sido reportado antes.

5.2 Sistema H^+ - vanadio(V) – lisina

Los datos del sistema H^+ - vanadio(V) – lisina fueron analizados de acuerdo al nivel de reacciones [33], empleando los programas de mínimos cuadrados LETAGROP⁵⁹ y LETAGROP/FONDO.⁶⁵



El modelo de especies que mejor ajuste fue el formado por las especies $[H_4VO_2C_2]^{3+}$, $[H_3VO_2C_2]^{3+}$ y $[HVO_2C_2]^+$. Las **figuras 11-15**, muestran los resultados expresados según las funciones $\theta_C(pH)$, $\theta_B(pH)$, $\theta_{Cf}(pH)$, $\theta_{Bf}(pH)$ y $E(V)$ para las relaciones $R = 2, 4$ y 8.

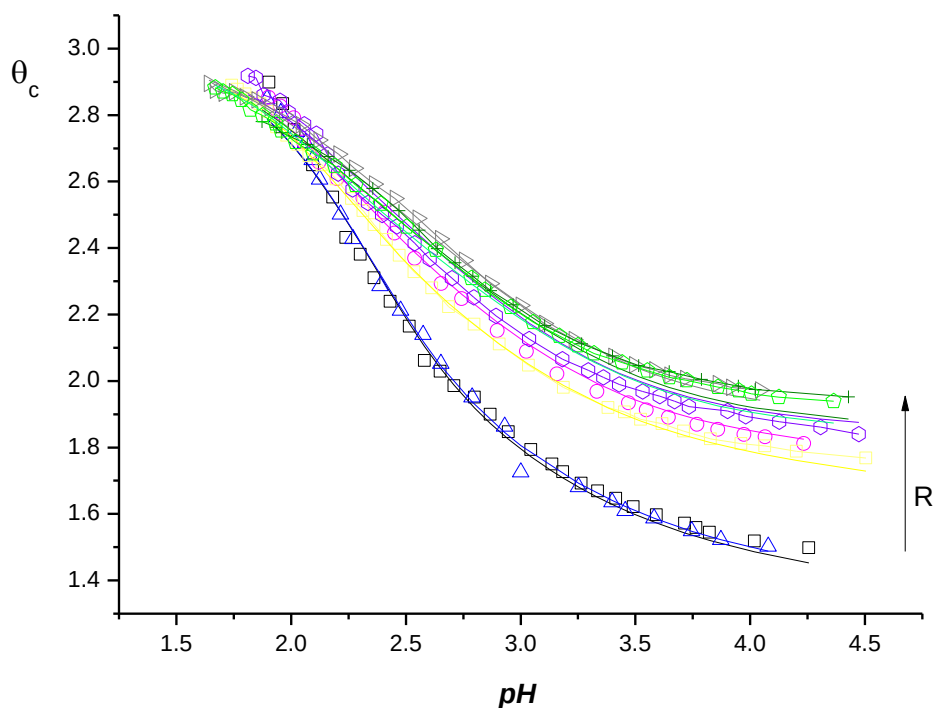


Figura 11. Datos $\theta_C(pH)$ del sistema H^+ - V(V)-lisina (KCl 3.0 M, 25 °C) $R = 2, 4$ y 8.

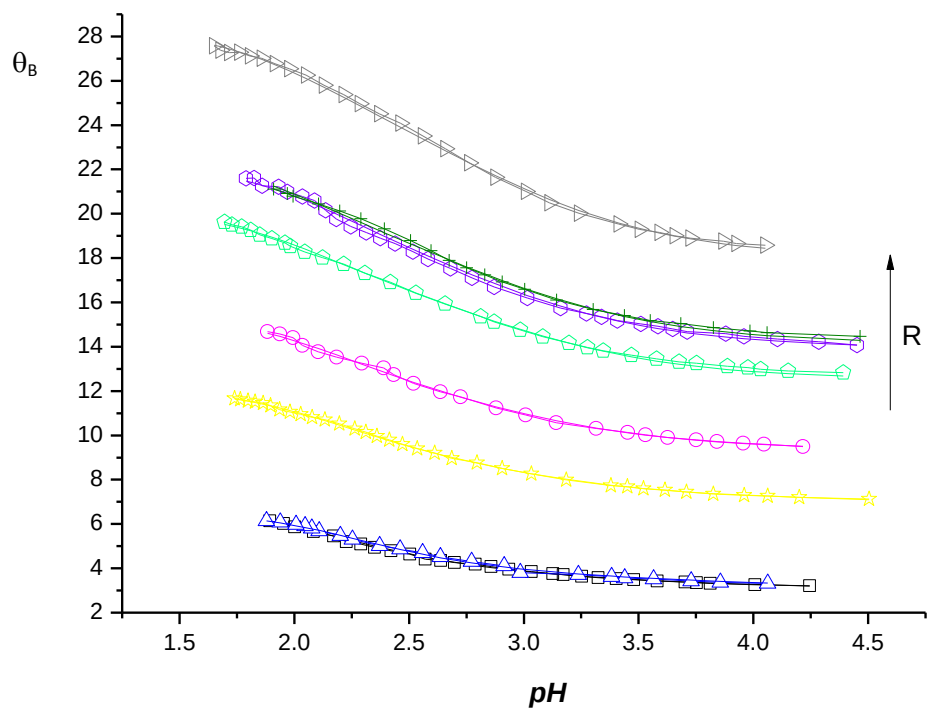


Figura 12. Datos $\theta_B(pH)$ del sistema H^+ - V(V)-lisina (KCl 3.0 M, 25 °C) $R = 2, 4$ y 8 .

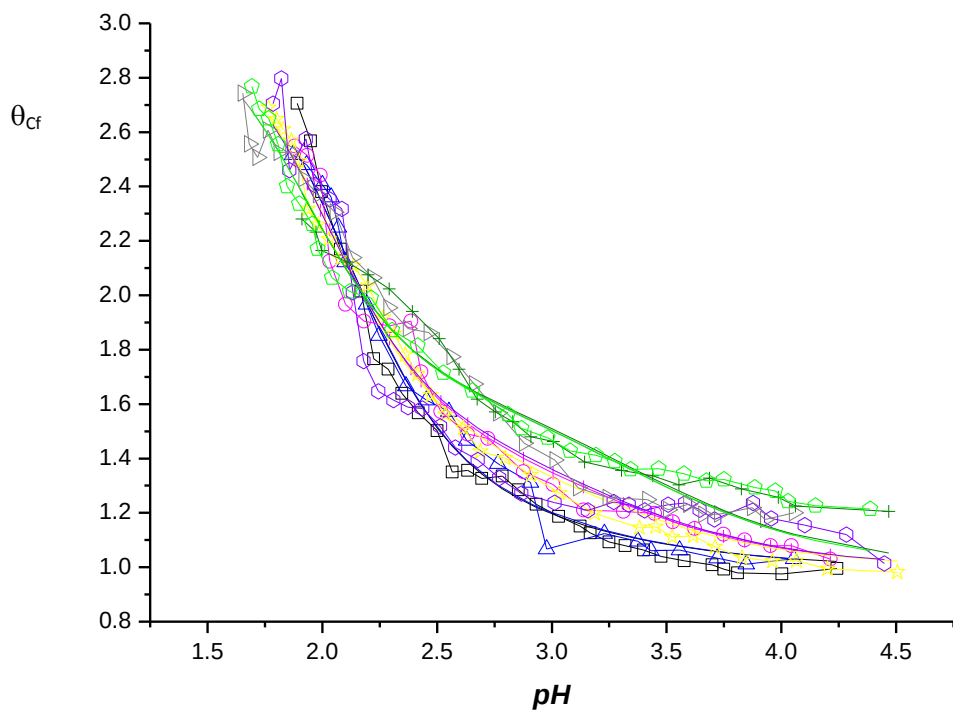


Figura 13. Datos $\theta_{Cf}(pH)$ del sistema H^+ - V(V)-lisina (KCl 3.0 M, 25 °C) $R = 2, 4$ y 8 .

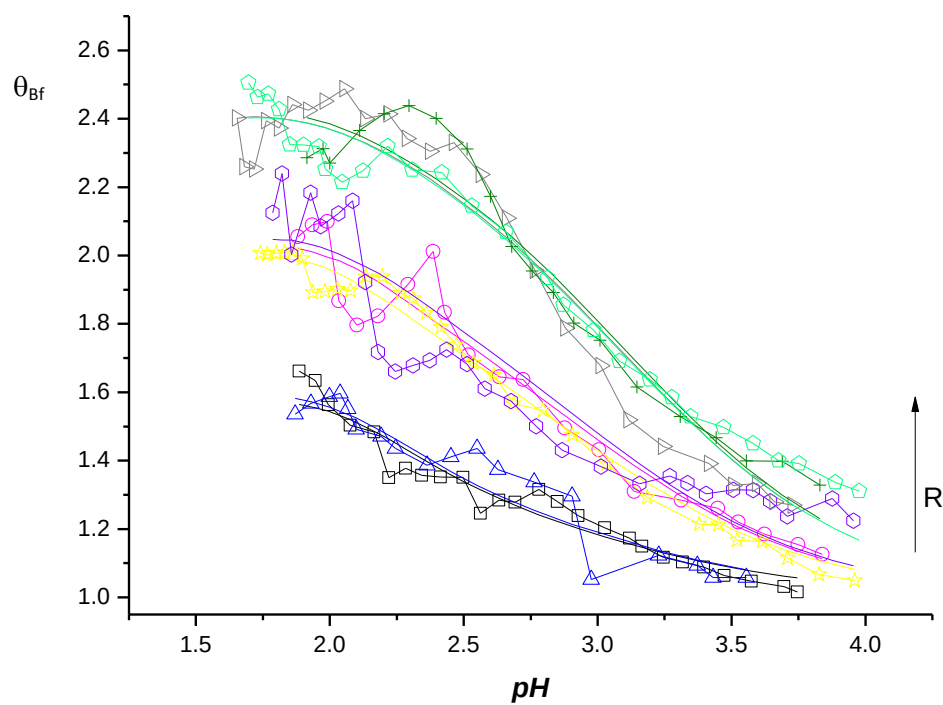


Figura 14. Datos $\theta_{Bf}(pH)$ del sistema H^+ - V(V)-lisina (KCl 3.0 M, 25 °C) $R = 2, 4$ y 8 .

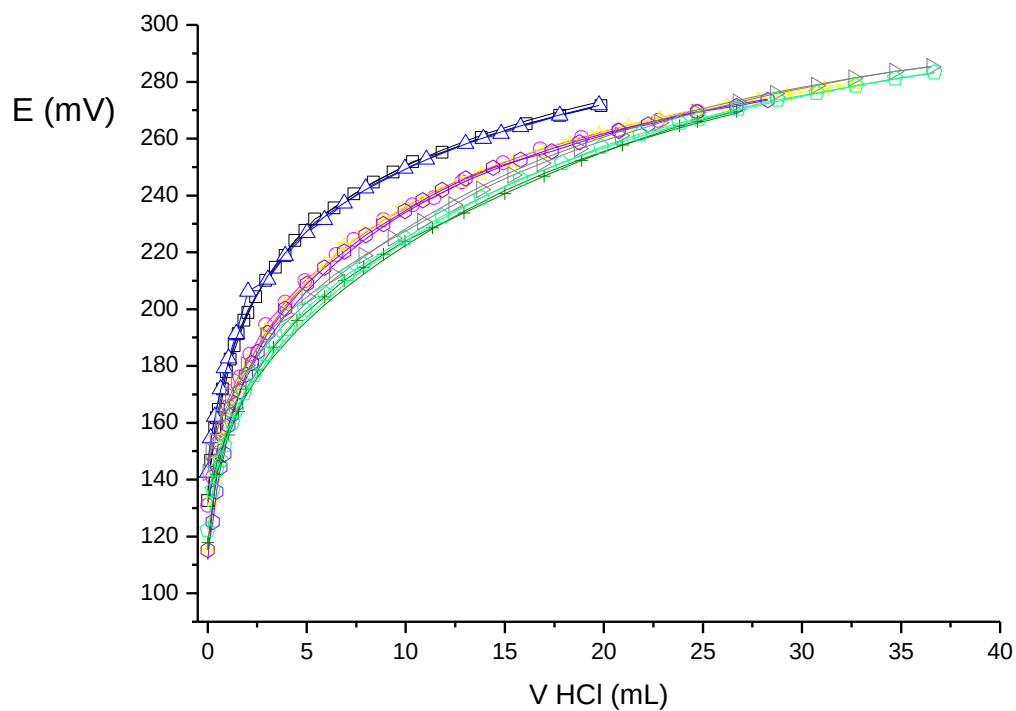


Figura 15. Datos $E(V)$ respecto al volumen de titulante, del sistema H^+ - V(V)-lisina (KCl 3.0 M, 25 °C) $R = 2, 4$ y 8 .

En la **figura 11** se observa un excelente ajuste de las curvas teóricas con los datos experimentales. Para valores de $pH < 2$, las curvas se superponen. Para valores de $R = 4$ y 8 también hay superposición de las curvas. En el caso de la **figura 12**, similarmente se observa un muy buen ajuste de los datos al modelo teórico, las curvas se separan para todas las relaciones, debido a la gran cantidad de protones involucrados en el medio que da lugar a la formación de los complejos. Para el caso de las **figuras 13 y 14**, se observa una tendencia de las curvas a superponerse en el caso de $\theta_{cf}(pH)$, mientras que para la función $\theta_{Bf}(pH)$ se observa bastante dispersión de los datos respecto al modelo. Finalmente en la **figura 15**, se obtuvo un excelente ajuste para la función $E(V)$,

En la **tabla 14**, se muestran los valores de las constantes de formación, en términos de $\log \beta_{pqr}$, para las especies encontradas y las diferentes funciones de formación analizadas.

Tabla 14. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ para el sistema H^+ - V(IV)-lisina, en KCl 3.0 M a 25 °C

Especies	pqr	$\log \beta_{pqr}$				
		θ_c	θ_B	θ_{cf}	θ_{Bf}	E
$[H_4VO_2C_2]^{3+}$	4 1 2	46.6(2)	46.53(9)	46.68(8)	46.57(9)	46.83(7)
$[H_3VO_2C]^{3+}$	3 1 1	25.68(7)	25.74(4)	25.85(3)	25.82(4)	25.8(1)
$[HVO_2C]^+$	1 1 1	21.24(5)	21.41(4)	21.49(3)	25.50(1)	21.39(4)
$\sigma(\theta_c)$		0.029				
$\sigma(\theta_B)$			0.080			
$\sigma(\theta_{cf})$				0.081		
$\sigma(\theta_{Bf})$					0.081	
$\sigma(E)$						2.23

En la **tabla 14** anterior se observa una buena correlación entre las constantes obtenidas, en el análisis de los datos con las diferentes funciones, la mejor dispersión se obtuvo para el caso de $\theta_c(pH)$. A partir de los valores de las constantes dadas en la tabla anterior fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies, **figuras 16-18** para las relaciones $R = 2, 4$ y 8 .

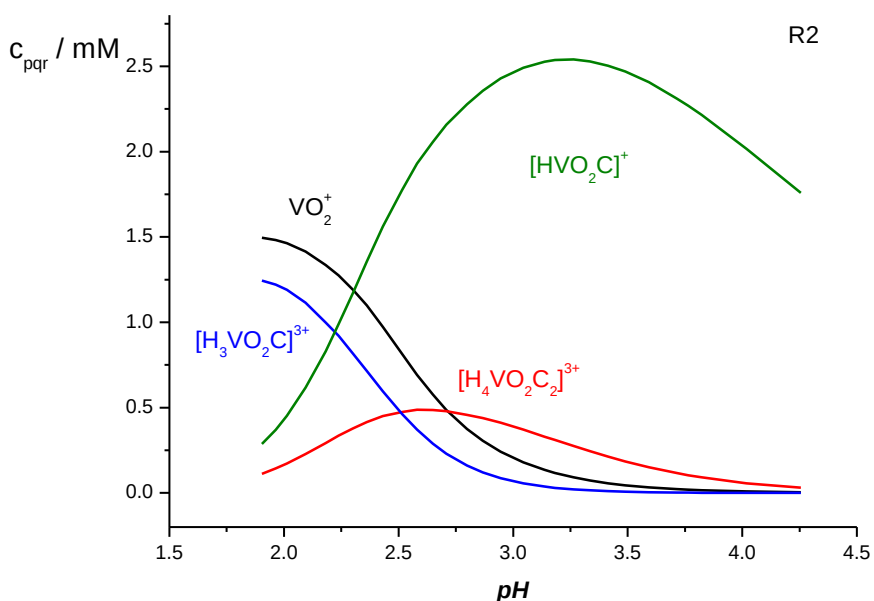


Figura 16. Diagrama de distribución de especies del sistema H⁺-V(V)-lisina para $R = 2$.

En la **figura 16** se observa que en la zona ácida, $pH \leq 2.5$ la especie más abundante es $[H_3VO_2C]^{3+}$ y hay una apreciable cantidad de ion vanadilo libre, VO_2^+ . La especie $[H_4VO_2C_2]^{3+}$, predomina en el intervalo $2 \leq pH \leq 3.5$, y el complejo más abundante es la especie $[HVO_2C]^+$ en un amplio intervalo, $2 \leq pH \leq 4.25$.

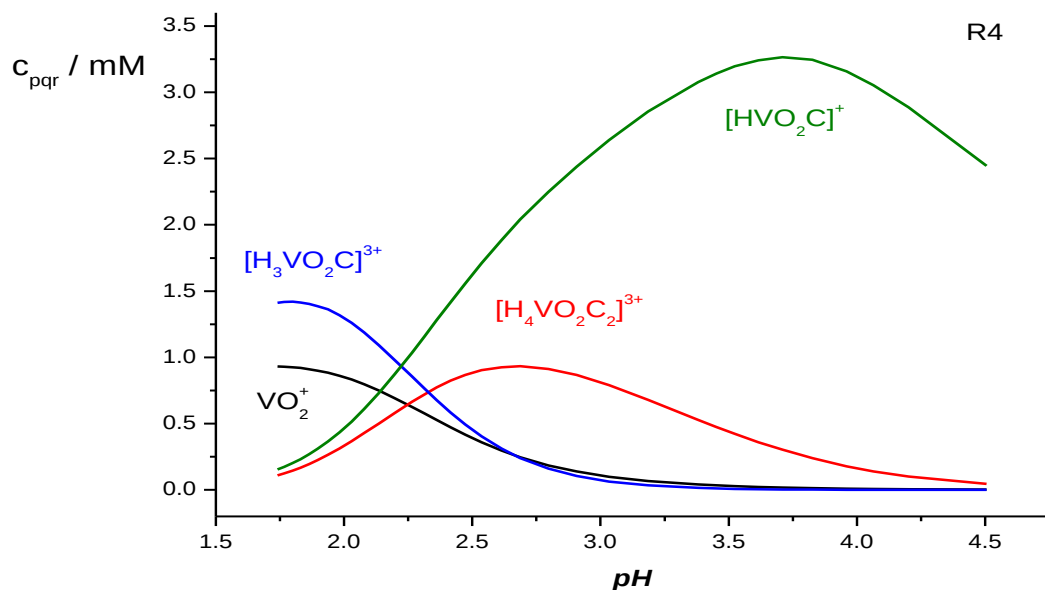


Figura 17. Diagrama de distribución de especies del sistema H⁺-V(V)-lisina para $R = 4$.

Si observamos ahora la **figura 17** ha disminuido cantidad de ion vanadilo libre, VO₂⁺. La especie [H₄VO₂C₂]³⁺, aumento ligeramente su concentración y el complejo más abundante es el [HVO₂C]⁺ que ahora prevalece en un intervalo mayor y aumento su concentración al pasar de $R = 2$ a 4.

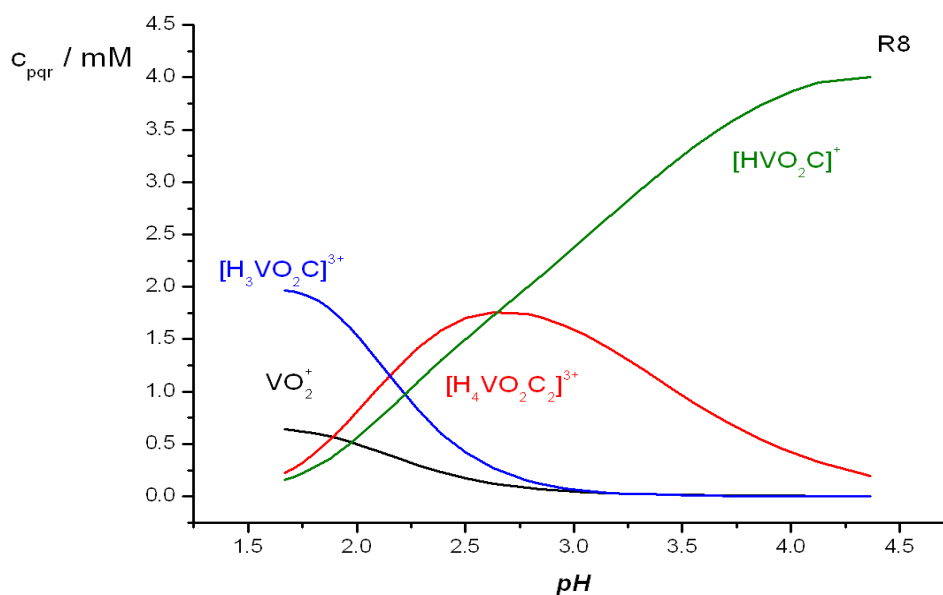


Figura 18. Diagrama de distribución de especies del sistema H⁺-V(V)-lisina para $R = 8$.

Finalmente en la **figura 18**, similarmente al caso anterior, ha disminuido cantidad de ion vanadilo libre, VO₂⁺ y el resto de todas los complejos aumentaron ligeramente su proporción, es decir un aumento en la concentración de ligando, favorece la formación de los complejos de este sistema.

Empleando el programa Hyperchem, fueron construidas las posibles estructuras de los complejos [H₄VO₂C₂]³⁺, [H₃VO₂C₂]³⁺ y [HVO₂C₂]⁺.

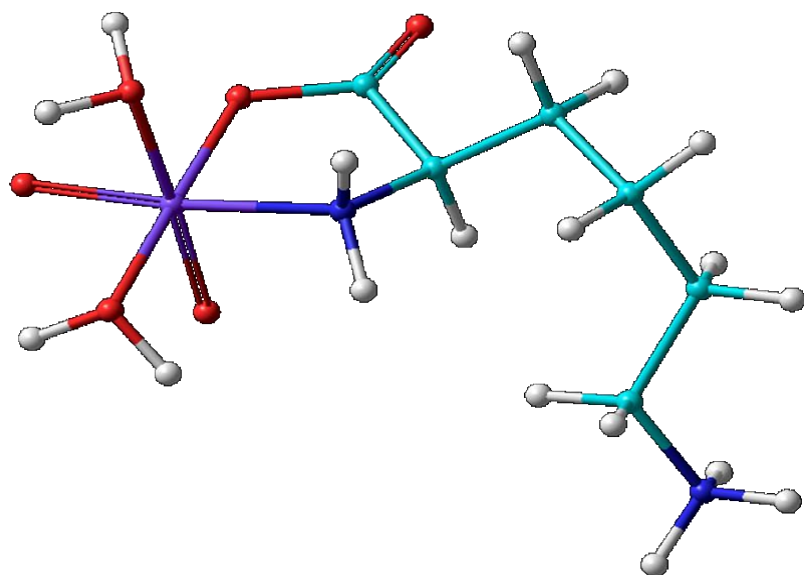


Figura 19. Estructura propuesta para la especie $[\text{HVO}_2\text{C}]^+$

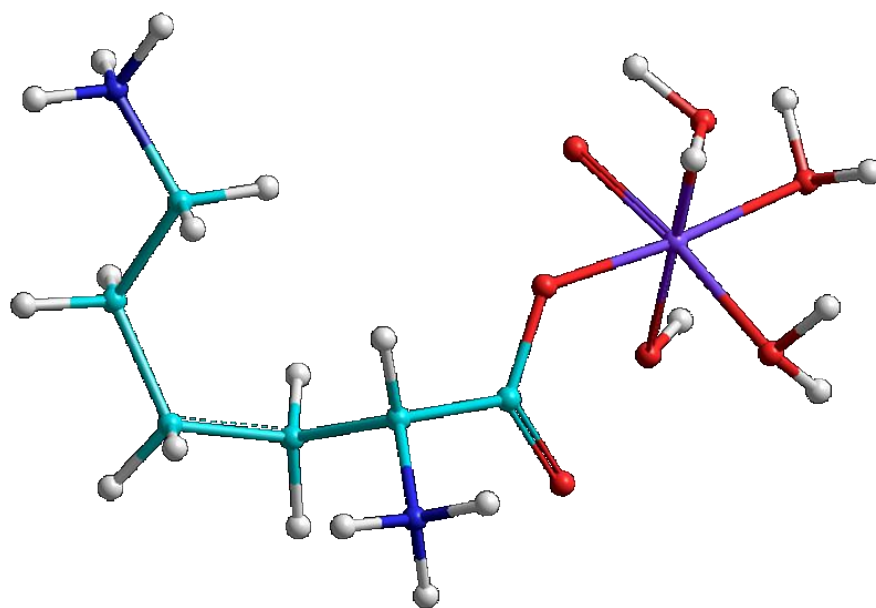


Figura 20. Estructura propuesta para la especie $[\text{H}_3\text{VO}_2\text{C}]^{3+}$

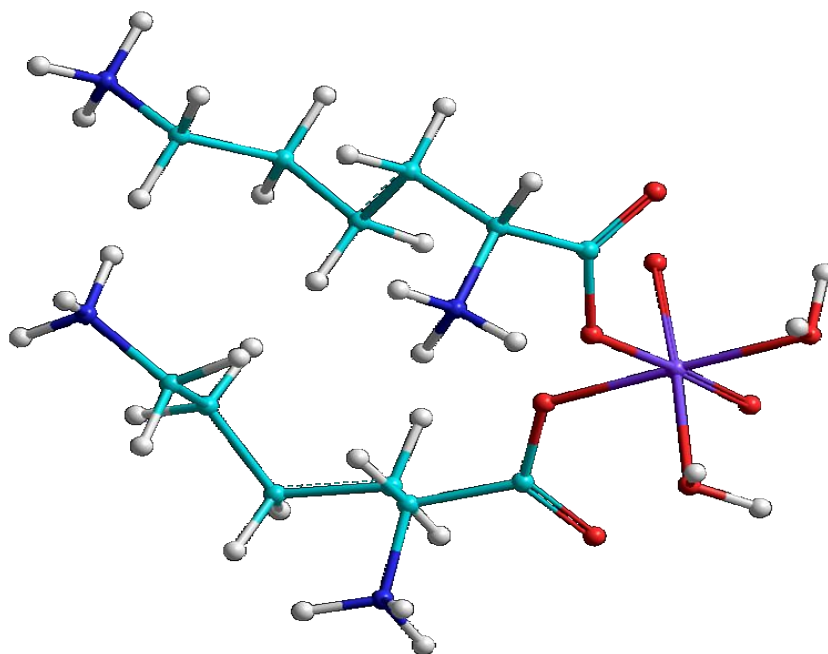


Figura 21. Estructura propuesta para la especie $[H_4VO_2C_2]^{3+}$.

En la **figura 20**, la lisina actúa como ligando bidentado y forma un anillo quelato de cinco miembros, confiriéndole a esta especie gran estabilidad y el protón se encuentra sobre el segundo átomo de nitrógeno de la lisina. Para el caso del complejo $[H_3VO_2C]^{3+}$ el ligando actual en forma monodentada y los protones, dos de ellos, cada uno sobre los átomos de nitrógeno y el restante protón se encuentra sobre el átomo de oxígeno del ion vanadilo. Finalmente para la especie $[H_4VO_2C_2]^{3+}$, las dos moléculas de lisina, se encuentran monodentadas y los cuatro protones están distribuidos sobre todos los átomos de nitrógenos presentes.

Al hacer una comparación de los resultados obtenidos en este trabajo y el reportado por P. Lagrange en 1998,⁵² empleando medidas de $emf(H)$, en $NaClO_4$ y a una temperatura

de 25°C, **tabla 15**, se observa que solo hay coincidencia en una sola especie la (1 1 1), pero el valor de la constante de formación es un poco diferente, considerando que la escala de actividades es diferente, sin embargo la propuesta de la estructura para este complejo $[\text{HVO}_2\text{C}]^+$, es similar en ambos casos.

Tabla 15. Valores comparativos de los resultados obtenidos por P. Lagrange,⁵² y los reportados en este trabajo.

Especies	pqr	$\log \beta_{\text{pqr}}$	$\log \beta_{\text{pqr}}$
$[\text{H}_4\text{VO}_2\text{C}_2]^{3+}$	4 1 2	46.6(2)	-
$[\text{H}_3\text{VO}_2\text{C}]^{3+}$	3 1 1	25.68(7)	-
$[\text{HVO}_2\text{C}]^+$	1 1 1	21.24(5)	18.81(4)
referencia		Este trabajo	52

6. CONCLUSIONES

- Se determinaron las constantes de acidez para la lisina empleando medidas de $emf(H)$, en KCl 3.0M a 25°C. Los datos de este sistema fueron analizados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP obteniendo los valores de $\log \beta_{301} = 11.10(2)$ y $pK_{a1} = 2.71(3)$, $\log \beta_{201} = 20.69(1)$ y $pK_{a2} = 9.59(3)$ y $\log \beta_{101} = 23.40(2)$ y $pK_{a3} = 11.10(2)$, con una dispersión de $\sigma(\theta_C) = 0.026$.
- Se realizó el estudio empleando medidas de $emf(H)$ del sistema $H^+ - V(V) - \text{lisina}$ donde se encontraron los siguientes complejos $[HVO_2C]^+$, $[H_3VO_2C]^{3+}$, $[H_4VO_2C_2]^{3+}$ y sus respectivas constantes de formación: $10^{21.45(5)}$, $10^{25.68(7)}$, $10^{46.6(2)}$.
- Al comparar el modelo de especies y las respectivas constantes de formación obtenidas en este trabajo con los de la bibliografía, solo se encontró la especie (1 1 1) cuyo valor de la constante difiere del de la literatura.

7. BIBLIOGRAFIA

1. F. B. Martí, S. Arribas, J. F. Lucena, Química analítica cualitativa, Editorial Thomson España, Edición 18ª pp 647 (2008).
2. F. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 5th. Edition, Interscience Pub. (1988).
3. P. Cintas, *Angewandte Chemie International Edition*, 43, 5888 (2004).
4. N. Sefström, *Annalen der Physik und Chemie*, 97, 43 (1831).
5. D.C. Crans, S. Alan, Tracey *The Chemistry of Vanadium in Aqueous and Nonaqueous Solution*. Department of Chemistry and Cell and Molecular Biology Program, Colorado State University, Fort Collins, CO 80523-187. ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC (1998) (<http://pubs.acs.org>, Abril 10 (2010)).
6. G. Dickerson, *Principios de Química*, 3ra. Edición. Editorial Reverte. España (1992).
7. J. Molina, *Estudio de los complejos de V(IV) con fenilalanina mediante medidas de fuerzas electromotrices (KCl 3.0 M a 25°C)*, TEG. Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV, (2005).
8. R.H. Petrucci, W.S. Harwood, F.G. Herring, *Química General*, Ed. Prentice Hall, Madrid (2003).
9. N.A. De La Sota, J. P. Calderón, C.G. Rigo-Righi, "Diseño de Agentes Antidiabéticos de Vanadio, Desarrollo y Avances Recientes", *Revista de Química *Pontificia Universidad Católica del Perú* (2007).
10. E. J. Baran, *J. Inorg. Biochem.*, 80,1 (2000).
11. D. Cannegieter, "*Estudio de los complejos de valencia mixta de V (IV, V) con el ácido aspártico por medio de medidas de fuerzas electromotrices (25 °C, KCl 3.0 m)*", TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2009).
12. Wenning R. and Kirsch N. (1988) "Vanadium". In: Hans G. Seiler, Helmut Sigel and Astrid Sigel (Eds), *Handbook on toxicity of inorganic compounds*. New York., New York, pp. 749-765.

13. Mukherjee B., Patra B., Mahapatra S., Banerjee P., Tiwari A., Chatterjee M. (2004) "Vanadium an element of atypical biological significance". *Toxicology Letters* 150: 135-143.
14. Badmaev V., Prakash S., Majeed M. (1999) "Vanadium: a review of its potential role in the fight against diabetes". *J. Altern. Complement. Med.* 5: 273-291.
15. Nakai M., Watanabe H., Fujiwara C., Kakegawam H., Satoh T., Takada J., Matsushita R., Sakurai H. (1995) "Mechanism of insulin-like action of vanadyl sulfate: studies on interaction between rat adipocytes and vanadium compounds". *Biol. Pharm. Bull.* 18: 719-725.
16. Nriagu J.P. (1998) "Vanadium in the Environment", Part 2: Health Effects, John Wiley and sons, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto.
17. WHO (1988). "Vanadium" in: *Environmental Health Criteria. Technical Report Series*, Geneva: WHO.
18. Kucera J., Byrne A.R., Mravcová A., Lener J. (1992) "Vanadium levels in hair and blood of normal and exposed persons". *Sci. Total Environ.* 15: 191-205.
19. Tudares C. (1998) "Physical and chemical properties of vanadium and its compounds" *Invest. Clin.* 39(1): 3-16
20. Tudares C.M. and Villalobos H.D. (1998) "Determination of vanadium concentration in foods produced on the Eastern Coast of Lake Maracaibo". *Invest. Clin.* 39(1): 29-38.
21. WHO (2000). "Vanadium pentoxide and other inorganic vanadium compounds". *Concise International Chemical Assessment Document (CICAD)* 29.
22. Byczkowski, J. Z. and Kulkarni A.P. (1996) "Pro-oxidant biological effects of inorganic component of petroleum: vanadium and oxidative stress". (Report N° A647063) www.stormingmedia.us.

23. WHO (1990) "Vanadium and some vanadium salts". International Programme on chemical safety (IPCS). Environmental Health Criteria (EHC) 42.
24. Mukherjee B., Patra B., Mahapatra S., Banerjee P., Tiwari A., Chatterjee M. (2004) "Vanadium an element of atypical biological significance". *Toxicology Letters* 150: 135-143.
25. Llobet J.M. and Domingo J.L. 1984 "Acute toxicity of vanadium compounds in rats and mice". *Toxicol. Lett.* 23: 227-231
26. Barceloux D.G. (1999) "Vanadium". *J. Toxicol. Clin. Toxicol* 37(2): 265-278.
27. Larsen J.A. and Thomsen O.O. (1980) "Vanadate-induced oliguria and vasoconstriction in the cat". *Acta Physiol. Scand.* 110: 367.
28. National Toxicology Programm (NTP) (2002) "Technical report on the Toxicology and Carcinogenesis studies of vanadium pentoxide" (CAS NO. 1314-62-1) in F344/N rats and B6C3F1 mice (inhalation studies).
29. Shechter Y., Karlsh S.J.D. (1980) "Insulin-like stimulation of glucose oxidation in rat adipocytes by vanadyl (IV) ions" *Nature* 284 (5756): 556-558.
30. Heyliger C.E., Tahiliani A.G., Mc Nelly J.H. (1985) "Effect of vanadate on elevated blood glucose and depressed cardiac performance of diabetic rats". *Science*, 227: 1474-1477.
31. Halberstam M., Cohen N., Shlimovich P., Rossetti L., Shamoon H. (1996) "Oral vanadyl sulfate improves insulin sensitivity in NIDDM but not in obese nondiabetic subjects". *Diabetes*. 45: 659-666.
32. Valko M., Morris H. and Cronin M.T.D. (2005) "Metals, toxicity and oxidative stress". *Current Medicinal Chemistry* 12: 1161-1208.

33. Domingo J.L. (1996) "Vanadium: a review of the reproductive and developmental toxicity". *Reproductive Toxicology* 10(3): 175-182.
34. Bhanot S. and Mc Neill J.H. (1994) "Vanadyl sulfate lowers plasma insulin and blood pressure in spontaneously hypertensive rats". *Hypertension* 24: 625-632.
35. Wilsky G.R., Goldfine A.B., Kostyniak P.J., Mc Neill J.H., Yang L.O., Khan H.R., Crans D.C. (2001) "Effects of vanadium (IV) compounds in the treatment of diabetes: in vitro and in vivo studies with vanadyl sulfate and bis (maltolato)oxovanadium (IV)". *J. Inorg. Biochem.* 85: 33-42
36. Wang J., Yuen V.G. and Mc Neill J.H. (2001) "Effect of vanadium on insulin sensitivity and appetite". *Metabolism*. 50(6): 667-673.
37. A. Aksarailian, J. Lecuna, F. Brito, *An. Quím. (Madrid)*, 64, 343 (1968).
38. F. Rossotti y. Rossotti, *Acta Chem. Scand.*, 10, 957 (1956).
39. J. M. Goncalves, *Termodinámica del Sistema Vanadio (IV) -acetilacetona (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG., Fac. de Ciencias, Esc. Química UCV (1973).
40. ML. Araujo: *Termoquímica del vanadio(V) en solución*, Tesis Doctoral, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (1992).
41. F. Brito, N. Ingri, *An. Fís. Quím.*, 56B, p.165 (1959).
42. N. Ingri, F. Brito, *Acta Chem. Scand*, vol. 13, p.1971 (1959).
43. Lehninger, *Bioquímica*, Ediciones Omega S.A, 7° ed., Barcelona, España (1983) y *Bioquímica las Bases Moleculares De La Estructura y Función Celular*. Ed. Omega Casanova Barcelona (1973).
44. A. Pérez, *Complejos de V(V). Sistemas VO_2^+ - α -alanina (KCl 3.0 M, 25°C)*, TEG, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2007).
45. M. Araujo, *Contribución al estudio de Complejos de Vanadio y Aminoácidos en Solución Acuosa*, Trabajo de Ascenso a la categoría de Profesor Titular, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2007).

46. <http://www.rdnatural.es/plantas-y-nutrientes-para-el-organismo/aminoacidos/lisina/> consultado el 28-01-14
47. <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:L-lysine-skeletal.png> consultado el 28-01-14
48. Garret and Grisham, *Biochemistry*, publishing house. Abebooks, 5th.
49. Y.O Yamauchi, A. Odani, *Pure & Applied Chem.*, 68, 469 (1996).
50. S. Ahrlund, E. Avsar, *Acta Chem. Scand.*, A, 30, 15 (1976).
51. D. Rabenstein, T. Sayer, *Anal. Chem. (USA)*, 48, 1141 (1976).
52. P. Lagrange "Complexes of oxovanadium(IV), dioxovanadium(V) and dioxouranium(VI) with aminoacids in aqueous solution". *J Chim. Phys.* 95, 2280-2299 (1998).
53. G. Biederman, L. Sillén, *Arkiv. Kemi.*, 5, p. 425 (1952).
54. J. D. Martínez, "*Estudio de la formación de complejos de valencia mixta con algunos aminoácidos*" Trabajo ascenso a la categoría de Asistente, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2010).
55. F. Basolo y R. Johnson, "*Química de los Compuestos de Coordinación*", Editorial Reverté (1976).
56. M.L Araujo. "*Complejos del ion de valencia mixta, $V_2O_3^{3+}$ con los Acidos Nitrilotriacético (NTA), Nitrilodiacéticopropiónico (NDAP) Nitrilotripropiónico (NTP) e Iminodiacético (IDA), empleando KCl 3.0 M a 25 °C*". Trabajo de Ascenso a la categoría Prof. Asociado, Esc. Química, Fac. de Ciencias, UCV (2002).
57. N. Ingrid, W. Kokołowicz, L.G. Sillén, B. Warnqvist, *Talanta*. vol. 14. pp. 1261-1286 (1967).
58. L.G. Sillén, *Acta, Chem. Scand.*, 16, 159 (1962). N. Ingrid, L.G. Sillén, *Arkiv Kemi*, 23, 47 (1964).
59. L.G. Sillén, B. Warqvist, *Arkiv Kemi*, p. 31, 315, 341, 353, 365, 377. (1968).

60. A. Sabattini, A. Vacca, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1693 (1972).
61. A. Sabattini, A. Vacca, P. Gans, *Talanta*. 21, 53 (1974).
62. H. Nernst, *Annalen der Physik und Chemie* N. F. 31, 760 – 789 (1887).
63. F. Brito, J. Goncalves: Proyecto N° S1-1228, CONICIT, Caracas - Venezuela (1981). F. Brito, A. Mederos. Turbo Pascal 4.01 and 7 versions of Letagrop [9], Projects 14/02.06.87, 27/08.03.90 and 93-032, Education Council, Canary Islands Government, Spain (1987–93).
64. I.G. Sayce, *Talanta*, 15, 1397 (1968).
65. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, P. Gili, S. Domínguez, E. Chinaea, R. Hernández-Molina, M.T. Armas, and E. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58:6,501-512 (2005).
66. N. Leiva, *Estudio de la formación de los complejos de vanadio (V) con aminoácidos. Sistema H^+ - VO_2^+ -Leucina (KCl 3.0M, 25°C)*. TEG, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2010).

8. ANEXOS

8.1 Datos obtenidos para el Sistema H^+ - Lisina

EXPERIMENTO 1:

$H_s = 0.00990$, $C_s = 0.01028$, $H_t = 0.09533$, $V_i = 39.848$, $E_0 = 402.43$, $J_H = 16.21$

V	E	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	-210.6	10.353	1.0190	0.9959	-0.0231
0.10	-208.6	10.319	1.0404	1.0161	-0.0243
0.20	-206.4	10.282	1.0616	1.0385	-0.0232
0.30	-204.5	10.249	1.0833	1.0578	-0.0255
0.50	-200.3	10.178	1.1267	1.1008	-0.0259
0.80	-194.9	10.087	1.1930	1.1568	-0.0362
1.00	-190.9	10.020	1.2374	1.1991	-0.0383
1.30	-184.5	9.911	1.3043	1.2680	-0.0363
1.60	-178.4	9.808	1.3719	1.3351	-0.0368
1.89	-172.2	9.703	1.4399	1.4039	-0.0359
2.19	-165.4	9.588	1.5081	1.4788	-0.0293
2.49	-158.6	9.474	1.5766	1.5514	-0.0252
2.79	-150.4	9.335	1.6452	1.6333	-0.0119
2.99	-144.9	9.242	1.6911	1.6836	-0.0075
3.24	-135.9	9.090	1.7485	1.7562	0.0077
3.49	-126.4	8.929	1.8060	1.8189	0.0129
3.74	-111.3	8.674	1.8636	1.8913	0.0277
3.84	-105.2	8.571	1.8866	1.9124	0.0257
3.89	-97.6	8.442	1.8981	1.9334	0.0353
3.94	-90.3	8.319	1.9096	1.9491	0.0395
3.99	-82.6	8.189	1.9212	1.9618	0.0407
4.04	-72.1	8.011	1.9327	1.9743	0.0416
4.09	-53.4	7.695	1.9442	1.9875	0.0432
4.14	-34.9	7.382	1.9558	1.9939	0.0381
4.19	5.7	6.696	1.9674	1.9988	0.0315
4.24	44.6	6.038	1.9789	2.0002	0.0213
4.29	91.1	5.252	1.9900	2.0028	0.0128
4.34	110.2	4.930	2.0009	2.0060	0.0051
4.44	130.6	4.585	2.0226	2.0132	-0.0094
4.49	143.3	4.370	2.0324	2.0214	-0.0110
4.54	147.8	4.294	2.0431	2.0254	-0.0177
4.59	154.6	4.179	2.0530	2.0329	-0.0202
4.69	168.6	3.942	2.0710	2.0553	-0.0156
4.73	173.2	3.865	2.0801	2.0655	-0.0146
4.78	175.8	3.821	2.0901	2.0720	-0.0182
4.83	180.9	3.734	2.0981	2.0864	-0.0117
4.88	183.0	3.699	2.1079	2.0931	-0.0149

4.98	188.6	3.604	2.1258	2.1132	-0.0126
5.08	193.3	3.525	2.1434	2.1329	-0.0106
5.18	197.8	3.449	2.1603	2.1544	-0.0059
5.28	201.5	3.386	2.1773	2.1741	-0.0032
5.38	204.9	3.329	2.1940	2.1940	-0.0000
5.58	210.0	3.242	2.2288	2.2269	-0.0018
5.78	215.3	3.153	2.2603	2.2651	0.0048
6.08	222.0	3.040	2.3059	2.3189	0.0130
6.38	227.6	2.945	2.3497	2.3680	0.0183
6.68	232.5	2.862	2.3914	2.4134	0.0220
7.03	237.6	2.776	2.4369	2.4622	0.0253
7.48	243.4	2.678	2.4905	2.5186	0.0281
7.97	249.0	2.583	2.5442	2.5725	0.0284
8.47	254.0	2.499	2.5916	2.6189	0.0273
8.97	258.5	2.424	2.6316	2.6592	0.0276
9.47	262.5	2.356	2.6668	2.6932	0.0264
9.97	266.0	2.297	2.6995	2.7213	0.0218
10.47	269.2	2.243	2.7274	2.7455	0.0181
11.46	274.9	2.147	2.7685	2.7852	0.0166
12.46	279.6	2.068	2.8015	2.8143	0.0128
13.46	283.6	2.001	2.8264	2.8366	0.0102
14.55	287.0	1.944	2.8687	2.8538	-0.0149
15.45	290.0	1.893	2.8637	2.8676	0.0039
16.45	292.6	1.850	2.8792	2.8787	-0.0004
17.44	295.0	1.810	2.8851	2.8883	0.0031
18.44	297.0	1.776	2.9027	2.8957	-0.0070
19.44	298.9	1.744	2.9100	2.9023	-0.0077

EXPERIMENTO 2:

$H_s = 0.00994$, $C_s = 0.01033$, $H_t = 0.09533$, $V_i = 39.848$, $E_0 = 401.54$, $J_H = 26.77$

V	E	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$	
0.00	-209.3	10.325	1.0089	1.0125	0.0036	
0.25	-204.3	10.240	1.0626	1.0633	0.0007	
0.50	-199.3	10.156	1.1168	1.1146	-0.0022	
0.75	-194.5	10.075	1.1717	1.1646	-0.0071	
1.00	-190.1	10.000	1.2273	1.2112	-0.0161	
1.25	-184.8	9.911	1.2828	1.2685	-0.0144	
1.50	-179.7	9.824	1.3388	1.3245	-0.0143	
1.74	-174.9	9.743	1.3952	1.3777	-0.0175	
1.99	-169.6	9.654	1.4517	1.4364	-0.0152	

2.24	-164.9	9.574	1.5085	1.4879	-0.0206
2.49	-158.8	9.471	1.5653	1.5528	-0.0124
2.74	-152.8	9.370	1.6222	1.6134	-0.0088
2.99	-145.6	9.248	1.6792	1.6804	0.0012
3.24	-136.9	9.101	1.7363	1.7513	0.0150
3.39	-131.7	9.013	1.7707	1.7879	0.0173
3.54	-125.2	8.903	1.8050	1.8278	0.0228
3.69	-118.1	8.783	1.8394	1.8641	0.0247
3.84	-106.1	8.580	1.8737	1.9106	0.0369
3.94	-96.1	8.411	1.8967	1.9378	0.0411
3.99	-91.8	8.339	1.9081	1.9469	0.0387
4.04	-83.5	8.198	1.9196	1.9610	0.0414
4.09	-72.8	8.017	1.9311	1.9740	0.0429
4.14	-58.6	7.777	1.9426	1.9849	0.0423
4.19	-45.9	7.563	1.9541	1.9907	0.0367
4.24	-31.6	7.321	1.9656	1.9947	0.0291
4.34	78.6	5.458	1.9883	2.0017	0.0134
4.39	95.7	5.169	1.9995	2.0034	0.0040
4.44	117.0	4.809	2.0101	2.0079	-0.0022
4.49	127.8	4.626	2.0207	2.0120	-0.0088
4.54	136.6	4.478	2.0312	2.0168	-0.0144
4.59	145.9	4.320	2.0412	2.0239	-0.0173
4.64	152.9	4.202	2.0511	2.0312	-0.0199
4.69	156.2	4.146	2.0617	2.0353	-0.0264
4.78	168.4	3.940	2.0801	2.0556	-0.0245
4.83	171.8	3.882	2.0898	2.0630	-0.0268
4.88	174.6	3.835	2.0997	2.0697	-0.0300
4.98	182.3	3.705	2.1172	2.0919	-0.0253
5.08	186.1	3.641	2.1368	2.1050	-0.0318
5.18	192.9	3.526	2.1523	2.1326	-0.0197
5.28	195.9	3.475	2.1712	2.1466	-0.0246
5.38	199.1	3.421	2.1894	2.1629	-0.0265
5.48	202.9	3.357	2.2057	2.1841	-0.0216
5.73	209.3	3.249	2.2493	2.2245	-0.0249
5.98	216.7	3.123	2.2857	2.2785	-0.0072
6.24	220.0	3.068	2.3337	2.3050	-0.0287
6.48	226.8	2.953	2.3595	2.3638	0.0044
6.73	231.0	2.882	2.3941	2.4025	0.0084
6.98	234.8	2.817	2.4272	2.4385	0.0113
7.48	241.6	2.703	2.4877	2.5043	0.0166
7.97	247.4	2.605	2.5430	2.5600	0.0170
8.52	253.0	2.511	2.5958	2.6127	0.0169
8.97	257.2	2.440	2.6315	2.6506	0.0190
9.47	261.1	2.374	2.6715	2.6842	0.0126
9.97	264.9	2.310	2.7007	2.7151	0.0144

10.47	268.3	2.253	2.7259	2.7412	0.0152
10.96	271.2	2.204	2.7527	2.7621	0.0095
11.46	274.1	2.156	2.7680	2.7819	0.0138
11.96	276.6	2.114	2.7857	2.7979	0.0123
12.51	279.1	2.072	2.8030	2.8131	0.0101
12.96	281.1	2.038	2.8102	2.8245	0.0143
13.46	283.0	2.006	2.8243	2.8349	0.0106
13.95	284.7	1.978	2.8404	2.8437	0.0034
14.45	286.4	1.949	2.8489	2.8522	0.0032
14.95	288.1	1.921	2.8494	2.8603	0.0108
15.50	289.7	1.894	2.8578	2.8675	0.0097
16.00	291.0	1.872	2.8689	2.8731	0.0043
16.45	292.2	1.852	2.8714	2.8782	0.0067
16.94	293.4	1.832	2.8782	2.8830	0.0048
17.44	294.5	1.814	2.8874	2.8873	-0.0001
17.94	295.6	1.795	2.8912	2.8915	0.0003
18.44	296.6	1.779	2.8985	2.8951	-0.0033
18.94	297.6	1.762	2.9008	2.8987	-0.0021
19.44	298.5	1.747	2.9078	2.9018	-0.0060
19.93	299.3	1.734	2.9206	2.9045	-0.0161

EXPERIMENTO 3:

$H_s = 0.00896$, $C_s = 0.00939$, $H_t = 0.09533$, $V_i = 49.6971$, $E_0 = 385.58$, $J_H = 10.83$

V	E	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	-224.8	10.329	0.9493	1.0098	0.0606
0.24	-222.5	10.290	0.9949	1.0332	0.0382
0.43	-217.6	10.208	1.0310	1.0831	0.0521
0.58	-215.9	10.179	1.0599	1.1005	0.0406
0.73	-214.7	10.159	1.0893	1.1129	0.0236
0.88	-211.5	10.104	1.1173	1.1461	0.0288
1.03	-208.4	10.052	1.1457	1.1787	0.0330
1.28	-205.3	10.000	1.1944	1.2116	0.0172
1.42	-203.1	9.962	1.2236	1.2353	0.0117
1.67	-199.4	9.900	1.2724	1.2754	0.0031
1.87	-195.5	9.834	1.3112	1.3183	0.0071
2.07	-192.6	9.785	1.3505	1.3504	-0.0002
2.32	-188.7	9.719	1.3997	1.3937	-0.0061
2.66	-182.0	9.606	1.4686	1.4676	-0.0010
2.96	-177.0	9.521	1.5281	1.5217	-0.0064

3.26	-171.5	9.428	1.5877	1.5789	-0.0087
3.51	-163.2	9.288	1.6370	1.6592	0.0222
3.75	-158.2	9.203	1.6869	1.7031	0.0163
4.00	-150.7	9.077	1.7367	1.7618	0.0252
4.20	-142.1	8.931	1.7765	1.8182	0.0417
4.40	-133.5	8.786	1.8164	1.8634	0.0470
4.64	-117.4	8.514	1.8663	1.9224	0.0561
4.79	-107.2	8.341	1.8964	1.9466	0.0502
4.89	-92.5	8.093	1.9164	1.9692	0.0528
4.94	-82.4	7.922	1.9264	1.9790	0.0526
4.99	-65.0	7.628	1.9364	1.9892	0.0529
5.04	-38.8	7.185	1.9464	1.9961	0.0497
5.09	-41.9	7.237	1.9565	1.9956	0.0391
5.24	45.0	5.768	1.9865	2.0007	0.0143
5.34	86.2	5.072	2.0058	2.0043	-0.0015
5.39	96.3	4.901	2.0154	2.0064	-0.0090
5.49	102.7	4.793	2.0351	2.0082	-0.0269
5.59	111.9	4.637	2.0544	2.0117	-0.0427
5.64	127.7	4.370	2.0622	2.0214	-0.0408
5.73	133.5	4.272	2.0810	2.0267	-0.0543
5.88	149.2	4.007	2.1059	2.0481	-0.0578
5.98	160.8	3.811	2.1193	2.0735	-0.0458
6.08	164.5	3.748	2.1366	2.0839	-0.0527
6.18	171.3	3.633	2.1502	2.1066	-0.0436
6.28	171.9	3.623	2.1696	2.1089	-0.0608
6.43	178.2	3.517	2.1918	2.1350	-0.0568
6.63	186.5	3.376	2.2180	2.1774	-0.0407
6.73	188.7	3.339	2.2336	2.1902	-0.0433
6.92	193.7	3.255	2.2618	2.2220	-0.0397
7.17	199.7	3.153	2.2940	2.2650	-0.0291
7.67	208.3	3.008	2.3598	2.3350	-0.0248
8.26	216.7	2.866	2.4324	2.4113	-0.0211
8.61	222.5	2.768	2.4590	2.4668	0.0078
8.86	224.7	2.731	2.4894	2.4882	-0.0012
9.40	230.6	2.631	2.5375	2.5455	0.0080
9.95	235.2	2.553	2.5872	2.5894	0.0022
10.89	242.0	2.438	2.6633	2.6516	-0.0117
11.93	248.9	2.322	2.7191	2.7099	-0.0092
12.92	254.5	2.227	2.7553	2.7526	-0.0026
13.91	260.1	2.133	2.7502	2.7906	0.0405
15.00	264.6	2.057	2.7606	2.8181	0.0575
15.89	266.9	2.018	2.8107	2.8310	0.0204
16.88	269.1	1.981	2.8704	2.8427	-0.0278
17.92	271.6	1.939	2.9053	2.8551	-0.0502

EXPERIMENTO 4:

$H_s = 0.00926$, $C_s = 0.009643$, $H_t = -0.09725$, $V_i = 39.848$, $E_0 = 401.3$, $J_H = 16.32$

V	E	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$	
0.00	-210.4	10.402	0.9953	0.9665	-0.0289	
0.11	-212.3	10.428	0.9704	0.9506	-0.0199	
0.25	-215.7	10.477	0.9362	0.9212	-0.0150	
0.50	-220.3	10.543	0.8787	0.8810	0.0023	
0.75	-225.9	10.625	0.8244	0.8302	0.0058	
1.00	-230.9	10.700	0.7709	0.7833	0.0125	
1.25	-235.2	10.766	0.7180	0.7411	0.0232	
1.50	-239.6	10.834	0.6675	0.6968	0.0294	
1.75	-244.7	10.915	0.6223	0.6443	0.0221	
2.00	-249.0	10.983	0.5775	0.5994	0.0219	
2.25	-253.0	11.047	0.5346	0.5574	0.0227	
2.50	-257.2	11.115	0.4968	0.5134	0.0167	
2.75	-260.8	11.174	0.4595	0.4758	0.0164	
3.00	-264.8	11.239	0.4295	0.4355	0.0060	
3.25	-268.3	11.297	0.4002	0.4011	0.0009	
3.50	-271.7	11.353	0.3751	0.3689	-0.0062	
3.74	-275.1	11.409	0.3558	0.3380	-0.0178	
3.99	-278.4	11.463	0.3415	0.3093	-0.0322	
4.24	-281.4	11.513	0.3291	0.2846	-0.0445	
4.49	-284.3	11.561	0.3213	0.2619	-0.0595	

EXPERIMENTO 5:

$H_s = 0.00973$, $C_s = 0.01011$, $H_t = -0.09725$, $V_i = 39.848$, $E_0 = 401.44$, $J_H = 16.22$

V	E	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$	
0.00	-210.4	10.416	1.0001	0.9579	-0.0422	
0.30	-215.7	10.491	0.9319	0.9126	-0.0192	
0.50	-220.3	10.557	0.8895	0.8726	-0.0169	
0.75	-224.8	10.622	0.8360	0.8320	-0.0041	
1.00	-229.7	10.695	0.7849	0.7861	0.0012	

1.25	-234.0	10.760	0.7342	0.7447	0.0105
1.50	-238.4	10.828	0.6859	0.7007	0.0148
1.75	-242.7	10.896	0.6397	0.6568	0.0171
2.00	-246.8	10.960	0.5953	0.6142	0.0189
2.25	-250.5	11.019	0.5519	0.5755	0.0236
2.50	-254.1	11.077	0.5108	0.5379	0.0271
2.75	-257.5	11.132	0.4715	0.5025	0.0311
3.00	-261.2	11.193	0.4379	0.4642	0.0263
3.25	-264.6	11.248	0.4056	0.4301	0.0245
3.50	-268.0	11.304	0.3776	0.3970	0.0193
3.74	-271.4	11.360	0.3545	0.3650	0.0104
3.99	-274.6	11.412	0.3344	0.3360	0.0016
4.24	-277.7	11.464	0.3184	0.3092	-0.0092
4.49	-280.7	11.513	0.3068	0.2845	-0.0224
4.74	-283.3	11.556	0.2942	0.2641	-0.0301
4.99	-286.0	11.601	0.2890	0.2440	-0.0451
5.24	-288.4	11.641	0.2835	0.2270	-0.0565

EXPERIMENTO 6:

$H_s = 0.009279$, $C_s = 0.00970$, $H_t = -0.09725$, $V_i = 49.6971$, $E_0 = 384.29$, $J_H = 21.17$

V	E	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	-226.0	10.315	1.0264	1.0184	-0.0080
0.25	-229.8	10.379	0.9802	0.9799	-0.0003
0.75	-238.3	10.523	0.8917	0.8931	0.0014
1.05	-243.2	10.606	0.8405	0.8422	0.0017
1.20	-245.0	10.636	0.8142	0.8233	0.0091
1.40	-248.5	10.695	0.7822	0.7861	0.0039
1.60	-251.0	10.738	0.7487	0.7592	0.0105
1.99	-257.6	10.849	0.6894	0.6871	-0.0023
2.24	-260.9	10.905	0.6520	0.6506	-0.0015

2.49	-264.0	10.957	0.6156	0.6162	0.0005
2.74	-268.1	11.027	0.5864	0.5707	-0.0157
2.99	-271.1	11.077	0.5540	0.5377	-0.0164

8.2 Datos Obtenidos para sistemas H^+ -Vanadio(V)-Lisina

EXPERIMENTO 1

Relación 1:2

$H_S = 0.01324$, $B_S = 0.00416$, $C_S = 0.00884$, $H_t = 0.09533$, $V_i = 66.35140$, $E_0 = 384.34000$, $J_H = -10.90515$

V	E	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	132.6	4.256	1.4979	1.4522	-0.0457
0.16	146.7	4.018	1.5189	1.4856	-0.0333
0.36	158.2	3.823	1.5449	1.5201	-0.0248
0.45	161.7	3.764	1.5585	1.5322	-0.0263
0.55	164.7	3.714	1.5721	1.5432	-0.0289
0.75	171.9	3.592	1.5971	1.5726	-0.0245
0.95	177.9	3.490	1.6214	1.6004	-0.0210
1.15	182.4	3.414	1.6464	1.6237	-0.0227
1.35	187.1	3.335	1.6695	1.6502	-0.0193
1.54	191.3	3.264	1.6920	1.6762	-0.0158
1.84	196.1	3.183	1.7270	1.7087	-0.0184
2.04	198.8	3.137	1.7505	1.7284	-0.0221
2.43	204.3	3.044	1.7939	1.7723	-0.0217
2.93	210.1	2.946	1.8466	1.8248	-0.0218
3.42	214.7	2.868	1.8997	1.8719	-0.0278
3.92	218.8	2.799	1.9509	1.9188	-0.0322
4.41	224.1	2.709	1.9861	1.9873	0.0011
4.91	227.7	2.649	2.0293	2.0397	0.0105
5.40	231.7	2.581	2.0615	2.1040	0.0424
6.39	235.6	2.515	2.1646	2.1731	0.0084
7.38	240.5	2.432	2.2397	2.2657	0.0260
8.37	244.7	2.361	2.3107	2.3471	0.0364
9.36	248.2	2.301	2.3809	2.4154	0.0345
10.35	251.9	2.238	2.4318	2.4845	0.0527
11.84	255.2	2.182	2.5527	2.5445	-0.0082
13.82	260.4	2.094	2.6502	2.6317	-0.0186

16.09	265.2	2.013	2.7557	2.7030	-0.0527
17.78	268.1	1.964	2.8342	2.7412	-0.0930
19.86	271.6	1.904	2.8990	2.7820	-0.1170

EXPERIMENTO 2

Relación 1:2

$H_S = 0.01360$, $B_S = 0.00418$, $C_S = 0.00896$, $H_t = 0.09533$, $V_i = 66.01241$, $E_0 = 384.05000$, $J_H = 10.44548$.

V	E	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	142.5	4.078	1.5027	1.4884	-0.0143
0.16	154.7	3.872	1.5224	1.5227	0.0004
0.36	162.2	3.745	1.5492	1.5482	-0.0010
0.65	171.9	3.581	1.5876	1.5873	-0.0004
0.85	179.3	3.456	1.6096	1.6226	0.0130
1.05	182.7	3.399	1.6358	1.6406	0.0048
1.44	191.3	3.253	1.6812	1.6920	0.0108
2.04	206.2	3.001	1.7259	1.8056	0.0797
3.03	210.4	2.930	1.8632	1.8450	-0.0182
3.92	218.8	2.788	1.9513	1.9369	-0.0144
5.01	226.8	2.653	2.0525	2.0452	-0.0072
5.90	231.4	2.575	2.1397	2.1186	-0.0211
6.89	237.2	2.477	2.2119	2.2215	0.0097
7.98	242.5	2.388	2.2857	2.3216	0.0359
9.96	249.5	2.270	2.4279	2.4528	0.0249
11.05	252.7	2.216	2.5010	2.5111	0.0101
13.03	258.2	2.124	2.6065	2.6053	-0.0013
13.92	260.0	2.093	2.6653	2.6341	-0.0312
14.81	261.8	2.063	2.7170	2.6617	-0.0553
15.80	264.1	2.024	2.7505	2.6947	-0.0558
17.78	268.2	1.955	2.8071	2.7479	-0.0593
19.76	271.8	1.895	2.8486	2.7883	-0.0603

EXPERIMENTO 3

Relación 1:2

$H_S = 0.02811$, $B_S = 0.00386$, $C_S = 0.01545$, $H_t = 0.09533$, $V_i = 71.60181$, $E_0 = 382.24000$,
 $J_H = 57.00575$.

V	E	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	130.9	4.234	1.8116	1.8251	0.0135
0.26	140.9	4.065	1.8319	1.8433	0.0114
0.36	146.3	3.974	1.8392	1.8545	0.0153
0.55	153.0	3.860	1.8541	1.8702	0.0160
0.75	158.4	3.769	1.8691	1.8848	0.0158
1.05	165.8	3.644	1.8909	1.9087	0.0178
1.35	171.5	3.548	1.9127	1.9306	0.0179
1.64	176.1	3.470	1.9345	1.9507	0.0162
2.14	184.2	3.333	1.9686	1.9922	0.0236
2.93	194.5	3.159	2.0211	2.0565	0.0354
3.92	202.4	3.026	2.0889	2.1142	0.0253
4.91	210.0	2.898	2.1510	2.1768	0.0258
6.49	219.2	2.743	2.2474	2.2611	0.0138
7.38	224.5	2.654	2.2933	2.3139	0.0206
8.87	231.4	2.538	2.3689	2.3872	0.0183
10.35	236.6	2.451	2.4451	2.4459	0.0007
11.44	239.2	2.407	2.5074	2.4763	-0.0311
12.83	244.8	2.313	2.5499	2.5429	-0.0071
14.91	251.5	2.201	2.6083	2.6229	0.0147
16.79	256.3	2.122	2.6582	2.6784	0.0202
18.87	260.4	2.054	2.7183	2.7231	0.0048
20.75	262.9	2.012	2.7916	2.7488	-0.0428
22.73	266.4	1.954	2.8268	2.7819	-0.0450
24.71	269.6	1.902	2.8530	2.8092	-0.0438

EXPERIMENTO 4

Relación 1:4

$H_S = 0.02734$, $B_S = 0.00389$, $C_S = 0.01546$, $H_t = 0.09533$, $V_i = 71.05787$, $E_0 = 381.33000$, $J_H = 43.52300$.

V	E	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	114.8	4.505	1.7686	1.7292	-0.0394
0.26	132.8	4.201	1.7888	1.7607	-0.0281
0.45	140.9	4.064	1.8044	1.7782	-0.0262
0.55	147.0	3.960	1.8115	1.7932	-0.0183
0.75	154.9	3.827	1.8261	1.8151	-0.0109
1.05	161.8	3.710	1.8488	1.8371	-0.0117
1.35	167.4	3.616	1.8714	1.8572	-0.0142
1.54	172.9	3.523	1.8847	1.8795	-0.0052
1.84	177.1	3.452	1.9069	1.8984	-0.0084
2.04	181.3	3.381	1.9198	1.9192	-0.0006
2.93	192.8	3.186	1.9810	1.9863	0.0054
3.92	201.8	3.034	2.0477	2.0500	0.0023
4.91	209.4	2.907	2.1109	2.1111	0.0001
5.90	215.9	2.797	2.1708	2.1694	-0.0014
6.89	222.4	2.687	2.2228	2.2334	0.0106
7.88	226.8	2.613	2.2794	2.2803	0.0009
8.87	231.4	2.536	2.3285	2.3325	0.0039
9.86	235.2	2.472	2.3778	2.3781	0.0003
10.85	238.6	2.415	2.4254	2.4207	-0.0047
11.84	241.8	2.361	2.4696	2.4621	-0.0075
12.83	244.7	2.313	2.5122	2.5004	-0.0118
13.82	247.6	2.264	2.5492	2.5390	-0.0102
15.40	251.6	2.197	2.6073	2.5922	-0.0151
16.89	255.3	2.135	2.6498	2.6401	-0.0097
18.27	258.7	2.078	2.6778	2.6822	0.0045

19.76	261.7	2.029	2.7112	2.7174	0.0062
21.24	264.5	1.982	2.7385	2.7481	0.0096
22.83	267.2	1.937	2.7641	2.7755	0.0114
24.71	269.6	1.897	2.8111	2.7982	-0.0129
26.19	271.6	1.864	2.8342	2.8156	-0.0187
27.78	273.7	1.830	2.8500	2.8324	-0.0176
29.26	275.5	1.800	2.8635	2.8458	-0.0177
31.14	277.6	1.766	2.8778	2.8601	-0.0177
32.63	279.1	1.741	2.8892	2.8696	-0.0197

EXPERIMENTO 5

Relación 1:4

$H_S = 0.02709$, $B_S = 0.00387$, $C_S = 0.01500$, $H_t = 0.09533$, $V_i = 71.45484$, $E_0 = 381.19000$, $J_H = 49.96984$.

V	E	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	115.3	4.473	1.8399	1.8750	0.0350
0.26	125.1	4.307	1.8617	1.8858	0.0240
0.45	135.8	4.127	1.8776	1.9002	0.0226
0.65	144.4	3.981	1.8932	1.9152	0.0220
0.85	149.1	3.902	1.9094	1.9252	0.0158
1.05	159.0	3.734	1.9230	1.9515	0.0286
1.25	162.8	3.670	1.9386	1.9639	0.0253
1.44	166.6	3.606	1.9538	1.9776	0.0238
1.64	171.0	3.532	1.9682	1.9955	0.0273
1.94	177.0	3.430	1.9892	2.0234	0.0342
2.24	181.1	3.361	2.0111	2.0451	0.0339
2.53	185.0	3.295	2.0325	2.0676	0.0351
3.03	191.7	3.182	2.0658	2.1110	0.0452
3.92	200.2	3.038	2.1263	2.1742	0.0479
5.01	208.9	2.892	2.1961	2.2469	0.0508
5.90	214.6	2.796	2.2514	2.2989	0.0475

6.89	220.2	2.701	2.3096	2.3525	0.0430
7.98	226.0	2.604	2.3673	2.4105	0.0433
8.87	229.9	2.538	2.4140	2.4507	0.0367
9.96	234.5	2.461	2.4651	2.4991	0.0340
10.85	238.3	2.397	2.4994	2.5396	0.0402
11.84	242.0	2.335	2.5360	2.5794	0.0434
13.03	246.0	2.268	2.5758	2.6222	0.0464
14.41	249.8	2.205	2.6241	2.6622	0.0381
15.80	252.6	2.158	2.6816	2.6910	0.0094
17.38	255.5	2.110	2.7444	2.7198	-0.0246
18.77	258.7	2.057	2.7724	2.7499	-0.0226
20.75	262.7	1.990	2.8076	2.7846	-0.0230
22.23	265.0	1.952	2.8436	2.8031	-0.0405
24.71	269.3	1.881	2.8602	2.8343	-0.0260
26.69	271.4	1.847	2.9124	2.8481	-0.0644
28.27	273.6	1.811	2.9175	2.8613	-0.0562

EXPERIMENTO 6

Relación 1:8

$H_S = 0.05476$, $B_S = 0.00349$, $C_S = 0.02776$, $H_t = 0.12740$, $V_i = 79.18121$, $E_0 = 381.47000$, $J_H = 29.26235$.

V	E	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	142.5	4.043	1.9727	1.9424	-0.0303
0.16	149.9	3.918	1.9807	1.9576	-0.0231
0.36	153.3	3.860	1.9916	1.9658	-0.0258
0.65	161.8	3.717	2.0068	1.9905	-0.0163
0.85	165.8	3.649	2.0170	2.0044	-0.0127
1.15	169.7	3.583	2.0329	2.0195	-0.0134
1.44	174.9	3.495	2.0479	2.0422	-0.0056
1.94	180.3	3.404	2.0737	2.0692	-0.0045

2.93	190.5	3.232	2.1237	2.1298	0.0061
3.92	198.1	3.103	2.1731	2.1831	0.0100
5.00	204.2	3.000	2.2277	2.2306	0.0029
6.39	212.0	2.868	2.2935	2.2964	0.0029
7.87	218.8	2.754	2.3624	2.3567	-0.0057
9.35	225.0	2.649	2.4279	2.4139	-0.0140
10.84	230.8	2.552	2.4892	2.4684	-0.0208
12.42	236.7	2.452	2.5488	2.5243	-0.0245
13.81	242.1	2.361	2.5921	2.5756	-0.0165
15.39	247.2	2.276	2.6398	2.6240	-0.0158
16.87	251.3	2.207	2.6824	2.6626	-0.0199
18.75	256.5	2.120	2.7245	2.7103	-0.0142
20.83	261.1	2.043	2.7707	2.7506	-0.0201
22.81	265.5	1.969	2.7995	2.7866	-0.0129
24.68	269.2	1.907	2.8218	2.8145	-0.0073
26.76	272.7	1.849	2.8448	2.8385	-0.0063
28.64	275.8	1.798	2.8542	2.8578	0.0035
30.72	278.6	1.751	2.8697	2.8735	0.0039
32.60	281.3	1.707	2.8658	2.8872	0.0214
34.67	283.6	1.669	2.8746	2.8978	0.0232
36.55	285.2	1.642	2.8945	2.9047	0.0101

EXPERIMENTO 7

Relación 1:8

$H_S = 0.05760$, $B_S = 0.00347$, $C_S = 0.02993$, $H_t = 0.12740$, $V_i = 79.76616$, $E_0 = 378.75000$, $J_H = 55.29935$.

V	E	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	117.8	4.428	1.9524	1.8858	-0.0666
0.45	141.8	4.022	1.9748	1.9193	-0.0555
0.65	146.2	3.948	1.9847	1.9284	-0.0563

1.05	155.7	3.787	2.0044	1.9528	-0.0517
1.54	164.0	3.647	2.0284	1.9803	-0.0481
1.94	171.9	3.514	2.0467	2.0128	-0.0339
2.53	178.6	3.400	2.0752	2.0458	-0.0294
3.33	186.6	3.265	2.1122	2.0919	-0.0203
4.51	196.1	3.104	2.1668	2.1564	-0.0104
5.90	204.3	2.967	2.2298	2.2191	-0.0106
6.89	210.1	2.869	2.2723	2.2673	-0.0050
7.88	214.7	2.792	2.3148	2.3072	-0.0077
8.87	219.3	2.714	2.3553	2.3482	-0.0071
9.96	223.9	2.637	2.3983	2.3902	-0.0082
11.34	228.6	2.558	2.4534	2.4339	-0.0195
12.93	233.8	2.470	2.5121	2.4832	-0.0289
15.01	240.7	2.355	2.5791	2.5498	-0.0293
16.99	246.8	2.253	2.6337	2.6096	-0.0241
18.87	252.3	2.161	2.6754	2.6634	-0.0120
20.95	257.8	2.070	2.7121	2.7158	0.0037
23.82	264.5	1.959	2.7475	2.7752	0.0277
24.71	266.0	1.934	2.7628	2.7876	0.0248
26.69	269.7	1.873	2.7807	2.8162	0.0355

EXPERIMENTO 8

Relación 1:8

$H_S = 0.05707$, $B_S = 0.00350$, $C_S = 0.02957$, $H_t = 0.12740$, $V_i = 78.98121$, $E_0 = 379.62000$, $J_H = 73.29433$.

V	E	pH	θ_c	θ_c^*	$\theta_c^* - \theta_c$
0.00	122.3	4.364	1.9387	1.8732	-0.0655
0.26	136.4	4.125	1.9516	1.8926	-0.0590
0.45	143.5	4.005	1.9616	1.9055	-0.0560

0.65	146.8	3.950	1.9719	1.9125	-0.0594
0.85	152.1	3.860	1.9818	1.9253	-0.0565
1.25	160.1	3.725	2.0017	1.9488	-0.0529
1.44	164.6	3.649	2.0112	1.9644	-0.0468
1.84	170.3	3.552	2.0309	1.9871	-0.0437
2.34	176.8	3.443	2.0550	2.0172	-0.0377
2.93	184.1	3.319	2.0831	2.0568	-0.0264
3.42	188.2	3.250	2.1071	2.0816	-0.0255
4.02	193.0	3.169	2.1352	2.1131	-0.0221
4.91	199.8	3.055	2.1763	2.1615	-0.0148
5.90	205.6	2.957	2.2218	2.2066	-0.0152
7.09	212.3	2.844	2.2740	2.2622	-0.0118
7.88	215.8	2.785	2.3090	2.2925	-0.0165
9.96	225.0	2.631	2.3942	2.3753	-0.0189
11.84	232.6	2.503	2.4639	2.4467	-0.0172
13.82	239.3	2.391	2.5325	2.5118	-0.0206
15.80	245.9	2.281	2.5894	2.5778	-0.0116
17.88	251.4	2.190	2.6473	2.6335	-0.0138
19.86	257.0	2.097	2.6847	2.6894	0.0046
21.84	261.7	2.019	2.7186	2.7344	0.0158
23.82	265.5	1.957	2.7536	2.7686	0.0151
24.81	267.0	1.933	2.7744	2.7815	0.0071
26.79	270.5	1.876	2.7984	2.8097	0.0113
28.77	273.7	1.823	2.8159	2.8334	0.0176
30.75	276.1	1.784	2.8451	2.8496	0.0046
32.73	278.6	1.744	2.8627	2.8650	0.0023
34.71	281.1	1.704	2.8704	2.8789	0.0085
36.68	283.2	1.670	2.8830	2.8896	0.0066