

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



**ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DEL SISTEMA  $H^+$ -Mo(VI)-  $\alpha$ -ALANINA POR MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES, EMF(H) (NaCl 1.0 M, 25 °C).**

Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la Ilustre Universidad  
Central de Venezuela, por el Br.  
Alberto J. Da Silva F., para optar al  
título de Licenciado en Química

Caracas, Mayo, 2013

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

**ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DEL SISTEMA  $H^+$ -Mo(VI)-  $\alpha$ -  
ALANINA POR MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES, EMF(H)  
(NaCl 1.0 M, 25 °C).**

Presentado por el Br. Alberto J. Da Silva F., C. I. 17983411, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el titulo de Licenciado en Química.

---

Dra. Mary Lorena Araujo  
(Tutor)

---

Dr. José Daniel Martínez  
(Tutor)

---

Dr. Vito Lubes  
(Jurado)

---

Dr. Vincent Piscitelli  
(Jurado)

Yo Profesora Mary Lorena Araujo, Investigadora Titular del Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela (UCV), y el Profesor José Martínez Investigador Asistente del Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela (UCV).

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

**ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DEL SISTEMA  $H^+$ -Mo(VI)-  $\alpha$ -  
ALANINA POR MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES, EMF(H)  
(NaCl 1.0 M, 25 °C)**

Que presenta el Br. Alberto J. Da Silva F., C. I. 17983411, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido revisado por nosotros y cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

---

Dra. Mary Lorena Araujo  
(Tutor)

---

Dr. José Daniel Martínez  
(Tutor)

## Resumen

Fueron estudiados en este trabajo los sistemas  $\text{H}^+$ - $\alpha$ -alanina y  $\text{H}^+$ -Mo(VI)- $\alpha$ -alanina, por medio de medidas de fuerzas electromotrices  $emf(\text{H})$ . Los datos fueron analizados empleando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP obteniéndose los siguientes valores para cada uno de los sistemas estudiados, en NaCl 1.0 M a 25 °C.

**Tabla I.** Constantes de acidez en términos de  $pK_a$ , del sistema  $\text{H}^+$ - $\alpha$ -alanina, en NaCl 1.0 M a 25 °C, empleando  $emf(\text{H})$ .

$\text{H}_2\text{C}^+ \xrightleftharpoons{pK_{a1}} \text{HC} + \text{H}^+$	$\text{HC} \xrightleftharpoons{pK_{a2}} \text{C}^- + \text{H}^+$
2.47(2)	9.71(1)
Dispersión $\sigma(\theta_c) = 0.015$	

Para el caso del sistema  $\text{H}^+$ -Mo(VI)- $\alpha$ -alanina, se emplearon las relaciones ligando:metal, **R**, 1, 2, y 4. Las mediciones se realizaron también por medio de medidas de fuerzas electromotrices  $emf(\text{H})$  y los datos fueron analizados empleando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP, obteniéndose los complejos que se muestran en la **tabla II**.

**Tabla II.** Constantes de estabilidad expresada en términos de  $\log \beta_{\text{pqr}}$  ( $3\sigma$ ), del sistema  $\text{H}^+$ -Mo(VI)- $\alpha$ -alanina, en NaCl 1.0 M a 25 °C, empleando  $\text{emf}(\text{H})$ .

Especie	$\log \beta_{\text{pqr}}$ ( $3\sigma$ )		
	$[\text{H}_2(\text{MoO}_4)\text{C}]^{1-}$	16.6(1)	16.3(2)
$[\text{H}(\text{MoO}_4)\text{C}]^{2-}$	11.5(2)	10.8 (>11.3)	11.6(3)
$[(\text{MoO}_4)\text{C}]^{3-}$	2.81(6)	2.85(6)	2.58(6)
$[(\text{OH})(\text{MoO}_4)\text{C}]^{4-}$	-7.96(8)	-8.1(1)	-8.7(4)
$\text{H}_4(\text{MoO}_4)\text{C}_2$	32.0(1)	31.87(7)	30.92(8)
$[\text{H}_3(\text{MoO}_4)\text{C}_2]^{1-}$	28.5(1)	28.53(6)	29.35(4)
$[\text{H}_2(\text{MoO}_4)\text{C}_2]^{2-}$	23.79(8)	23.87(5)	24.60(4)
$\sigma(\theta_{\text{C}})$	0.033		
$\sigma(\theta_{\text{B}})$		0.066	
$\sigma(\theta_{\text{Cf}})$			0.052

## **Agradecimientos**

Quisiera comenzar por agradecer a Dios, santísima trinidad, ya que sin su ayuda esto no hubiese sido posible, también quisiera agradecer por su ayuda al sagrado corazón y al inmaculado corazón de maría (Virgen de Fátima).

De la misma manera quisiera agradecer a mi Padre y a mi madre, por su dedicación y por haberme brindado su apoyo durante mis estudios, a mis dos hermanas, al resto de mis familiares y amigos, por su atención y ayuda.

Quisiera agradecer a los profesores de la universidad, por su dedicación y profesionalismo al enseñar, especialmente a los tutores, por la ayuda prestada.

Símbolos

**H, B, C** concentraciones totales (analíticas) de  $H^+$ , Mo(VI) y  $\alpha$ -alanina

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

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

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

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

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

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

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

$emf(H)$  medidas de fuerzas electromotrices de la pila



$E_o$  potencial estándar (mV) de la pila

EV electrodo de vidrio

REF semipila de referencia

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

$pH$        $-\log h$

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

**M**      moles/L

**U**      suma de mínimos cuadrados

$$(\sum (\theta - \theta^*)^2, \quad \theta = \theta_B, \theta_C, \theta_{Br} \text{ ó } \theta_{Cf})$$

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

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

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

# Índice

<b>1. Introducción</b> .....	1
1.1. Generalidades sobre el Mo.....	2
1.2. Química del Mo (VI) en disolución acuosa.....	4
1.3. Química del ligando.....	7
1.3.1. Los aminoácidos.....	7
1.3.2. $\alpha$ -alanina.....	12
1.4. Complejos de molibdeno (VI) con Amino ácidos.....	14
<b>2. Objetivos</b> .....	17
2.1. Objetivo General.....	18
2.2. Objetivos Específicos.....	18
<b>3. Fundamentos Teóricos</b> .....	19
3.1. Ley de acción de masas y escala de actividades.....	20
3.2. Balances de masas, nivel de referencia y constantes de estabilidad.....	22
3.3. Medida de Fuerzas Electromotrices emf(H).....	23
<b>4. Metodología Experimental</b> .....	25
4.1. Reactivos y Disoluciones.....	26
4.2. Materiales.....	27
4.3. Procedimiento de medida.....	28
4.4. Tratamiento de los Datos.....	29

<b>5. Resultados y discusiones</b> .....	32
5.1. Sistema H <sup>+</sup> - $\alpha$ -alanina.....	33
5.2. Sistema H <sup>+</sup> -Mo(VI)- $\alpha$ -alanina.....	37
<b>6. Conclusiones</b> .....	47
<b>7. Bibliografía</b> .....	49

## 1. Introducción

## 1.1. Generalidades sobre el Mo

El molibdeno es el elemento químico número 42, perteneciente al grupo 6 de la tabla periódica. El metal puro es de color blanco plateado y muy duro, posee una configuración electrónica  $[\text{Mo}] = [\text{Kr}] 4d^5 5s^1$ , una masa atómica de  $95,94 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , un punto de fusión de  $2610^\circ \text{C}$  y un punto de ebullición de  $4825^\circ \text{C}$ .<sup>1,2</sup>

El principal mineral del molibdeno es la molibdenita  $\text{MoS}_2$ , se encuentra también como molibdatos, como el  $\text{PbMoO}_4$  (wulfenita) y  $\text{MgMoO}_4$ ,<sup>1</sup> algunas veces la molibdenita se obtiene como un subproducto de la producción de W y Cu. Las principales zonas mineras están ubicadas los EE.UU., Chile, Canadá y Rusia, con la producción mundial de estar cerca de 90.000 toneladas al año.<sup>1,2</sup>

En 1778 Carl Wilhelm Scheele hizo reaccionar el mineral molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ) con ácido nítrico obteniendo un compuesto con propiedades ácidas al que llamó "acidummolibdenae" (la palabra molibdeno proviene del griego "molybdos" que quiere decir "como el plomo", puesto que era confundido con este elemento).<sup>3</sup> En 1782 Hjelms aisló el metal impuro mediante la reducción del anterior compuesto con carbono. Durante mucho tiempo no había un uso industrial para el molibdeno. La compañía francesa Schneider Electric hizo la primera armadura de placas de acero de molibdeno en 1894. Hasta la Primera Guerra Mundial, la mayoría de las fábricas de armaduras también utilizan aleaciones de molibdeno. En la Primera Guerra Mundial, algunos tanques británicos estaban protegidos por 75 mm de planchas de manganeso, pero esto resultó ser ineficaz. Las placas de manganeso fueron sustituidas por 25 mm de planchas de molibdeno. Este cambio permitió más velocidad, y maniobrabilidad.<sup>4</sup>

El Mo participa en sistemas enzimáticos relacionados con el metabolismo de alcohol, drogas y toxinas, así como en el metabolismo del ácido úrico y el azufre. La deficiencia de molibdeno no se ha observado nunca en personas sanas. El único caso documentado de deficiencia de este mineral sucedió en una persona con enfermedad de Crohn con nutrición parenteral a largo plazo, cuya alimentación no incluyó molibdeno. Desarrolló un aumento de la frecuencia cardiaca, respiración acelerada, dolor de cabeza, ceguera nocturna y, finalmente, entró en coma. Los análisis revelaron problemas en la producción de ácido úrico y metabolismo del azufre. Los síntomas desaparecieron cuando se le añadió un suplemento de molibdeno.<sup>5</sup>

Las principales fuentes de molibdeno son las legumbres, como lentejas, habichuelas y guisantes, así como los cereales integrales, verduras de hoja verde y frutos secos. Dado que la cantidad de molibdeno en los alimentos depende de la cantidad que haya en el suelo de cultivo, el contenido de este mineral en los alimentos puede variar mucho.<sup>5</sup>

En pequeñas cantidades, el Mo se emplea en distintas aleaciones de acero para endurecerlo o hacerlo más resistente a la corrosión. Por otra parte, el molibdeno es el único metal de la segunda serie de transición al que se le ha reconocido su esencialidad desde el punto de vista biológico; se encuentra en algunas enzimas con distintas funciones, concretamente en oxotransferasas (función de transferencia de electrones), como por ejemplo la xantina oxidasa, y en nitrogenasas, que hacen que el  $N_2$  atmosférico se reduzca a  $NH_3$  o sus derivados, con enzimas relacionadas con la reducción de los nitratos (función de fijación de nitrógeno molecular).<sup>5,6</sup>

## 1.2. Química del Mo(VI) en disolución acuosa

En general, los compuestos de Mo(VI) son más estables que los correspondientes de Cr(VI), lo cual se debe a que éste es más oxidante que aquél.<sup>1,9</sup> El Mo(VI) por ejemplo forma más especies polinucleares, en comparación con el Cr(VI).<sup>9,10</sup> La **tabla 1**, muestra la especiación del Mo según el correspondiente estado de oxidación.

**Tabla 1.** Especies del Mo en los diferentes estados de oxidación en disolución acuosa.<sup>9,11</sup>

Estado de oxidación	Nuclearidad	Fórmula	Color de la disolución
Mo(II)	dímero	$\text{Mo}_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$	Rojo
Mo(III)	monómero	$\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	amarillo pálido
Mo(III)	dímero	$\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$	verde
Mo(IV)	trímero	$\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9^{4+}$	rojo
Mo(V)	dímero	$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{4+}$	naranja
Mo (VI)	monómero ( $\text{pH} > 7$ )	$\text{MoO}_4^{2-}$	incoloros
	polímeros ( $\text{pH} < 7$ )	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	
		$\text{Mo}_8\text{O}_{24}^{4-}$	

El molibdeno(VI) es el estado de oxidación más estable; a  $pH > 7$  predomina el anión  $\text{MoO}_4^{2-}$  mientras que  $pH$  menores, ocurre la polimerización, generando las especies octaédricas  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  y  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ , brevemente  $\text{Mo}_7$  y  $\text{Mo}_8$ . En disolución parece haber cantidades detectables de especies polinucleares entre  $\text{Mo}_1$  y  $\text{Mo}_7$ .<sup>9,12</sup> Pero en cambio, en estado sólido sí se forman compuestos del tipo  $\text{Mo}_2$ ,  $\text{Mo}_4$  y  $\text{Mo}_6$ , cuyas estructuras han sido estudiadas con detalles.<sup>1</sup> Los monómeros y dímeros del ion acuoso Mo(VI)  $[\text{Mo}(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}]^+$  y  $[\text{Mo}_2\text{O}(\text{OH})_{9-n}(\text{H}_2\text{O})_{1+n}]^{1+n}$  están presentes en equilibrio a una acidez  $> 0.2$  M. La dimerización del monómero  $[\text{Mo}(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}]^+$  a  $[\text{Mo}_2\text{O}(\text{OH})_9(\text{H}_2\text{O})]^+$  se ha investigado vía *UV-Visible* en disoluciones de  $\text{HClO}_4$  6 M, donde supuestamente existen tres especies diméricas.<sup>13,9</sup> Otras evidencias experimentales sugieren que tiene lugar la formación del ion  $\text{MoO}_2^{2+}$ ,<sup>9,14</sup> lo cual ha sido corroborado recientemente,<sup>9,15</sup> cuando además de la formación de los cationes monoméricos  $\text{MoO}_3\text{H}_n^{n+}$  ( $n = 0 - 2$ ), se ha propuesto la existencia de dímeros catiónicos del tipo  $(\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n})^+(n= 0-1)$  y  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  en  $\text{HClO}_4$  8 M.<sup>9</sup>

En la década de los 60, Sasaki y Sillén<sup>9,16-18</sup> estudiaron la protonación del molibdeno(VI) y describen la presencia entre  $pH 7 - 2$  de los isopolimolibdatos  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_n^{n-6}$  ( $n = 0-3$ ) y de una especie con 19 Mo en el rango de  $pH 1 - 2$ . Pero, en 1973 Tytkoet *al.*<sup>9,19</sup> suponen que este complejo no contiene 19 sino 36 Mo, ya que presentan evidencias de espectroscopia Raman, ultra centrifugación, difracción de rayos-X y medidas de *emf*, las cuales sugieren que la especie que domina en las disoluciones de molibdato(VI) en dicho intervalo es el isopolimolibdato  $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}]^{8-}$ , formado de acuerdo al esquema de reacción [1] y la constante de estabilidad  $\beta_{64,36} = 10^{373.69}$ . Además, estos autores recalcularon los datos de Sasaki y Sillén,<sup>9,16</sup> pero en vez de hacer los cálculos con la especie de 19 Mo, lo hicieron con la de 36 Mo, encontrando que aunque la desviación estándar no es determinante, los cálculos mejoran notablemente con el ion de 36 átomos de Mo al incrementar la concentración

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



**Tabla 2.** Constantes de formación en términos de  $\log \beta_{pq}$  para el sistema  $H^+ - MoO_4^{2-}$  reportadas en la bibliografía en NaCl 1.0 M, 25°C.<sup>9</sup>

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

### 1.3. Química del ligando

#### 1.3.1. Los aminoácidos

Los aminoácidos son moléculas relativamente pequeñas compuestas por carbono, oxígeno, hidrógeno y nitrógeno. La hidrólisis ácida o básica (es decir la ruptura en unidades constitutivas por acción de un ácido o una base) de las proteínas y/o péptidos más comunes origina unos veinte aminoácidos que presentan una característica común dada por la presencia de un grupo carboxilo (-COOH) y un grupo amino (-NH<sub>2</sub>) ligados a un mismo carbono, que es llamado carbono alfa (C $\alpha$ ). Este carbono presenta generalmente sus otros dos enlaces compartidos con un hidrógeno y un grupo (serie de átomos unidos) denominado grupo radical (-R). La diferencia entre cada aminoácido, está dada entonces por las características del grupo radical unido a dicho C $\alpha$ . Esto a su vez provoca que de acuerdo a las características del grupo radical, varíe la estructura general, el tamaño, la carga eléctrica y la solubilidad del aminoácido. Todos los aminoácidos pueden ser cristalizados y su estructura estudiada mediante la difracción de rayos X.<sup>20</sup>

Cada organismo vivo sintetiza sus propias proteínas a partir de los aminoácidos. Las plantas superiores sintetizan a su vez todos los aminoácidos necesarios. Hay que destacar que los animales carecen de esa capacidad. Cada especie animal puede sintetizar sólo algunos aminoácidos que necesita y, por lo tanto, depende de la dieta para incorporar aquellos aminoácidos que debe sintetizar para formar proteínas. Esos aminoácidos se los considera esenciales y no porque sean los únicos necesarios para

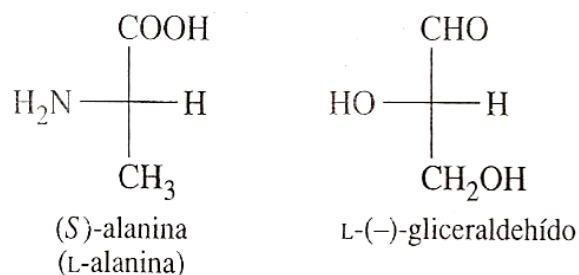
la vida de la especie, sino porque deben estar incluidos en la dieta. Cada especie, tiene su grupo de aminoácidos esenciales propios.<sup>20</sup>

La mayoría de los aminoácidos que ingerimos se encuentran en forma de proteínas, sin embargo sólo los aminoácidos pueden incorporarse a las diferentes rutas metabólicas. Para ello, las proteínas y péptidos ingeridos sufren un proceso de hidrólisis por medio de enzimas proteolíticas (secretadas por el estómago, páncreas e intestino delgado) en el tracto gastrointestinal. Después de la acción de las enzimas los aminoácidos quedan libres y son absorbidos y transportados a la corriente sanguínea por medio de la que llegan al hígado donde ocurre su metabolismo y distribución. Las proteínas endógenas también se degradan después de un tiempo, adquieren señales que indican a las enzimas de degradación cuando deben comenzar su proceso.<sup>20</sup>

Los aminoácidos libres que provienen de la digestión de las proteínas son absorbidos por las paredes del intestino y conducidos por medio del sistema porta-hepático. Una vez que llegan al hígado, a través de la corriente sanguínea, son distribuidos por las células para su posterior metabolismo. Como se mencionó anteriormente, a los aminoácidos comunes se los suele clasificar en una primera aproximación en aminoácidos esenciales y no esenciales, de acuerdo a la capacidad de ser o no sintetizados, por la célula, tejido u organismo en consideración.<sup>21</sup>

En general se le asigna una abreviatura de tres letras a cada aminoácido primario o bien una sola letra (en mayúscula) la cual se emplea cuando se desea expresar los aminoácidos constituyentes en una cadena peptídica o proteica.

A excepción de la glicina, todos los  $\alpha$ -amino ácidos son quirales. En la mayoría de los aminoácidos naturales, el carbono  $\alpha$  presenta configuración (S), la **figura 1** muestra la proyección Fischer del enantiómero (S) de la alanina, se observa que la (S)-alanina tiene una configuración parecida a la del L-(-)-gliceraldehído, por lo que los (S)-aminoácidos se los clasifica como L-aminoácidos. <sup>22</sup>



**Figura 1.** Proyección Fischer del enantiómero (S) de la alanina. <sup>22</sup>

En la **tabla 2**, se muestra la clasificación de los 20 aminoácidos (Zwitteriones) codificados en la síntesis de proteínas dirigida por el ADN. <sup>23</sup>

**Tabla 2.** Clasificación general de los aminoácidos más comunes.<sup>20</sup>

Zwitteriones de los aminoácidos con cadenas laterales no polares		
$^+\text{H}_3\text{N}-\underset{\text{H}}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{O}^-$	$^+\text{H}_3\text{N}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{O}^-$	$^+\text{H}_3\text{N}-\underset{\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{O}^-$
Glicina	$\alpha$ -alanina	Valina
$^+\text{H}_3\text{N}-\underset{\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{O}^-$	$^+\text{H}_3\text{N}-\underset{\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{O}^-$	$^+\text{H}_3\text{N}-\underset{\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{S} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{O}^-$
Isoleucina	Leucina	Metionina
$^+\text{H}_3\text{N}-\underset{\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{O}^-$	$\text{O}^- \\ \parallel \\ \text{CH} \\   \\ \text{H}_2\text{N}^+ \\   \\ \text{C}_4\text{H}_7$	
Fenilalanina	Prolina	

Continuación **tabla 2.**<sup>20</sup>

Zwitteriones de los aminoácidos con cadenas laterales polares		
$\begin{array}{c} \text{H}_3^+\text{N}-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3^+\text{N}-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{Indole} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3^+\text{N}-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Asparginina	Triptófano	Glutamina
$\begin{array}{c} \text{H}_3^+\text{N}-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3^+\text{N}-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}=\text{O} \\   \\ \text{CH}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3^+\text{N}-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{SH} \end{array}$
Serina	Treonina	Cisteína
Zwitteriones de los aminoácidos ácidos		
$\begin{array}{c} \text{H}_3^+\text{N}-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3^+\text{N}-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}=\text{O} \\   \\ \text{O}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3^+\text{N}-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{OH} \end{array}$
Ácido aspártico	Acido glutámico	Tirosina

Continuación **tabla 2.**<sup>20</sup>

Zwitteriones de los aminoácidos básicos		
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3^+\text{N}-\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3^+\text{N}-\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{NH} \\ \parallel \\ \text{C}=\text{NH}_2 \\ \parallel \\ \text{NH}_2^+ \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3^+\text{N}-\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
Histidina	Arginina	Lisina

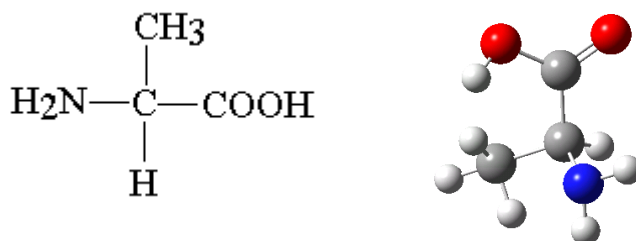
### 1.3.2. $\alpha$ -alanina

La  $\alpha$ -alanina es uno de los aminoácidos no esenciales, ya que es sintetizado en el organismo e interviene en el metabolismo de la glucosa; se puede clasificar como un aminoácido neutro y fuertemente hidrofóbico.<sup>24,25</sup>

Es un sólido de sabor dulce que se encuentra frecuentemente en la carne, el pollo, el pescado, los huevos y los productos lácteos; también algunos vegetales ricos en proteínas. Se encuentra en el tejido muscular y es uno de los aminoácidos más usados en la construcción de proteínas.

La alanina participa en un ciclo conocido como ciclo glucosa – alanina, en el cual se transforma en glucosa, a través de un proceso de glucogénesis, una vez que entra al hígado. Esto ocurre luego de un proceso de ayuno, donde el músculo libera aminoácidos que son transportados por el torrente sanguíneo. Parte de la glucosa consumida por el músculo vuelve al hígado y se transforma de nuevo en alanina; completando así el ciclo. <sup>24,25</sup>

La  $\alpha$ -alanina, **figura 2**, en nuestro cuerpo puede inhibir o reducir la neurotransmisión en el cerebro. Ha mostrado ser capaz de estimular la producción de anticuerpos y puede ayudar a estabilizar el nivel de glucosa en sangre en personas con hipoglucemia. Se halla presente también en el fluido prostático y puede jugar un papel importante en la salud de la próstata. <sup>25,26</sup>



**Figura 2.** Estructura del aminoácido  $\alpha$  – alanina.<sup>25</sup>

En la **tabla 3** se muestran los valores de  $pK_a$  del sistema H<sup>+</sup>- $\alpha$ -alanina, reportados en la bibliografía en NaCl 1.0 M como medio iónico a 25 °C, empleando medidas de  $emf(H)$ .

**Tabla 3.** Constantes de acidez en términos de  $pK_a$  del sistema  $H^+$ -  $\alpha$ -alanina (HC) en NaCl 1.0 M a 25 °C.

$H_2C^+ \xrightleftharpoons{pK_{a1}} HC + H^+$	$HC \xrightleftharpoons{pK_{a2}} C^- + H^+$	Ref.
2.53(3)	9.68(3)	27
2.66(3)	9.68(3)	28
2.52 (2)	9.77 (2)	29
2.18*	9.85*	30

\*errores no reportados

Se observa similitud en los valores reportados por los diferentes autores.

#### 1.4. Complejos de Mo (VI) con amino ácidos

Existe muy poca bibliografía acerca del sistema  $H^+$ -Mo(VI)-aminoácidos y el en caso particular del sistema  $H^+$ -Mo(VI)- $\alpha$ -alanina no hay ningún trabajo reportado de constantes de formación en disolución acuosa y los trabajos reportados están referidos a los sistemas  $H^+$ -Mo(VI)-ácido aspártico y  $H^+$ -Mo(VI)-histidina.

En 1993, Cruywagen y col.,<sup>31</sup> estudiaron el sistema  $H^+$ -Mo(VI)-ácido aspártico, empleando medidas de  $emf(H)$  y espectrofotometría UV-Vis, en NaCl 1.0 M a 25 °C en el intervalo de  $pH$  de 1.2-7.5, reportando la formación de una serie de complejos mostrados en la **tabla 4**, con sus respectivas constantes de formación.

Por su parte Johansen et al.,<sup>32</sup> estudiaron el sistema H<sup>+</sup>-Mo(VI)-histidina empleando medidas de *emf*(H) en KNO<sub>3</sub> 0.150 M a 25 °C, en el intervalo de pH de 4-7, reportando la formación del complejo mostrado en la **tabla 4**, con su respectiva constantes de formación.

**Tabla 4.** Valores de las constantes de formación en términos de  $\log \beta_{pqr}$  para complejos H<sup>+</sup>-Mo(VI)-Ligando reportados en la bibliografía.

Complejos H <sup>+</sup> -Mo(VI)-Ligando (p,q,r)	$\log \beta_{pqr} (3\sigma)$	
1,1,1	16.24(1)	
2,1,1	19.5(1)	16.79(2)
1,1,2	25.99(1)	
2,1,2	30.89(4)	
4,2,1	30.91(5)	
5,2,1	33.21(5)	
8,2,4	76.5(1)	
9,4,4	89.7(1)	
10,4,4	92.3(3)	
Condiciones	NaCl 1.0M, 25 °C, H <sup>+</sup> -Mo(VI)-ácido aspártico	KNO <sub>3</sub> 0.150 M 25 °C, H <sup>+</sup> -Mo(VI)-histidina
Ref.	31. Cruywagen	32. Johansen

\*errores no reportados

Se observa que para el sistema  $H^+$ -Mo(VI)-ácido aspártico se favorece la formación de complejos polinucleares, mientras que para el sistema  $H^+$ -Mo(VI)-histidina, la bibliografía solo reporta un complejo mononuclear.

## **2. Objetivos**

## 2.1. Objetivo general

Determinar la especiación y las correspondientes constantes de estabilidad, de los complejos formados para el sistema  $H^+$ - Mo(VI)-  $\alpha$ -alanina, por medio de medidas de fuerzas electromotrices en NaCl 1.0 M a 25 °C.

## 2.2. Objetivos específicos

1. Determinación de las constantes ácidas para el sistema  $H^+$ -  $\alpha$ -alanina, por medio de medidas de fuerzas electromotrices en NaCl 1.0 M a 25 °C.
2. Determinación de las constantes de estabilidad de los complejos del sistema  $H^+$ - Mo(VI)-  $\alpha$ -alanina por medio de medidas de fuerzas electromotrices en NaCl 1.0 M a 25 °C.

### **3. Fundamentos teóricos**

### 3.1. Ley de acción de masas y escala de actividades

Esta ley fue formulada en el año 1867 por los científicos Noruegos Cato Guldberg M. y Peter Waage, indica 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.*<sup>33</sup> Entonces en una disolución acuosa la interacción entre los reactivos H, B, C para formar complejos del tipo  $H_pB_qC_r$  según la reacción [2], puede ser expresada mediante la ecuación [3].<sup>9</sup>



$$c_{pqr} = \phi_{pqr}^{-1} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [3]$$

Donde h, b, c son las concentraciones en equilibrio de los reactivos H ( $H^+$ ), B ( $MoO_4^{2-}$ ), C (ligando),  $c_{pqr}$  representa la concentración para un complejo (p,q,r),  $\phi_{pqr}$  el producto de los coeficientes de actividad para un complejo (p,q,r) y  $\beta_{pqr}$  la constante de equilibrio para un complejo (p,q,r).

La presencia en alta concentración de un electrolito inerte en disoluciones, permite que los coeficientes de actividad de los reactivos y complejos permanecen constantes e iguales a uno  $\phi_{pqr} = 1$ , siempre que la concentración de las especies reaccionantes y los productos mantengan un nivel por debajo del 20 % de la concentración de los iones del medio iónico,<sup>9</sup> esto permite emplear los valores de concentración en lugar que los valores de actividad en las expresiones termodinámicas como la ecuación de Nernst, la ley de acción de masas [3], entre otras.

Los coeficientes de actividad de electrolitos en soluciones acuosas constituyen una de las herramientas termodinámicas más importantes; debido a que son esenciales en la formulación y la validación de modelos termodinámicos. Así por ejemplo, estos valores de coeficientes de actividad medios iónicos son necesarios para la caracterización cuantitativa de la energía libre de Gibbs de solución, energía de Gibbs de formación de la fase sólida y para probar la aplicabilidad de modelos de solución a sistemas multicomponentes.<sup>34</sup>

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

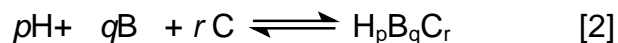
Cuando se emplea el agua como disolvente,  $\beta_{pqr}$  realmente no se conoce, ya que  $\phi$  varía considerablemente con la fuerza iónica y por lo tanto, su valor se calcula extrapolando la fuerza iónica = 0. Al emplear un medio iónico inerte de concentración elevada, se conservan las concentraciones de reactivos y complejos mucho más bajas que la de los iones del medio, puesto que  $\phi_{pqr}$  se mantiene constante y por definición igual a 1, es decir se cumple la ecuación [4].

$$\log \beta_{pqr} = \log \beta_{pqr}^{\circ} \quad [4]$$

En contraste al caso clásico de la *escala de actividades del agua*,  $\beta_{pqr}$  puede considerarse como la constante termodinámica  $\beta_{pqr}^{\circ}$  en el medio iónico inerte elegido como disolvente, cumpliéndose[4]. De aquí la gran ventaja de esta escala de actividades del medio iónico sobre la escala tradicional del agua.<sup>35,9</sup>

### 3.2. Balances de masas, nivel de referencia y constantes de estabilidad

Para la reacción:



Se cumplen los balances de masas para los reactivos H, B, C y vienen expresados en las siguientes ecuaciones [5-7].

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

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

$$C = c + \sum \sum \sum r \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [7]$$

Las constantes de equilibrio para la formación de complejos en solución a una temperatura dada son usualmente reportadas como un cociente de actividades (constante de estabilidad termodinámica,  $\beta$ ), que debería ser independiente del medio iónico, o del cociente de las concentraciones (constante estequiométrica de estabilidad) que son válidas solo para composiciones particulares, esto considerando los valores de concentraciones para la escala de actividades utilizada. <sup>36</sup>

### 3.3. Medida de fuerzas electromotrices $emf(H)$

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

Los métodos potenciométricos se basan en la medida del potencial eléctrico (respecto a una referencia) de un electrodo sumergido en la disolución problema, a partir de la cual es posible establecer la concentración de la misma directa o indirectamente. La concentración de los  $H^+$  en equilibrio  $h$ , puede ser determinada empleando una celda como la mostrada en la ecuación [8] donde REF es el electrodo de referencia (NaCl 1.0 M /KCl 3.0 M, AgCl / Ag); **S** es la disolución problema en equilibrio y EV = electrodo de vidrio.



A 25 °C el potencial de la pila [8], puede ser determinado empleando la ecuación de Nernst [9], donde  $E_0$  es el potencial normal y  $J$  es una constante relacionada con el potencial de difusión de la unión líquida //.<sup>37</sup>

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

En disoluciones que contengan sólo ácido o base fuerte se cumple el balance de  $H^+$ [10], y a  $pH < 7$ ,  $h = H$ , por lo tanto la ecuación [10] se transforma en la [11]; en consecuencia, se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila [8], valorando una alícuota de la solución  $\{H\}$  por adiciones sucesivas de la solución  $\{OH\}$ , para determinar los parámetros  $E_0$  y  $J$  de la ecuación [11].<sup>38</sup>

$$h = H + K_w h^{-1} \quad [10]$$

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

## **4. Metodología experimental**

#### 4.1. Reactivos y disoluciones

Se emplearon los siguientes reactivos y las disoluciones señaladas en la **tabla 5**.

- ❖ NaCl p.a
- ❖ NaOH titrisol Merck 100 mM
- ❖ HCl titrisol Merck 100 mM
- ❖  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Merck p.a
- ❖  $\text{N}_2$  libre de  $\text{CO}_2$
- ❖ Agua destilada y tridestilada.
- ❖  $\alpha$ -alanina Merck p.a

**Tabla 5.** Reactivos y disoluciones empleados.

Disolución	Reactivo	Concentración	Método de preparación
{mi} Medio iónico	NaCl	1.0 M	Se preparo por pesada del producto comercial seco, disolución y aforo en atmósfera de $\text{N}_2$
{OH}	NaOH	100 mM	Se empleo una ampolla de NaOH, previa adición de NaCl seco y aforo con agua decarbonatada en atmósfera de $\text{N}_2$ . Posteriormente se normalizo frente a ftalato ácido de potasio ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ )

Continuación **tabla 5**.

Disolución	Reactivo	Concentración	Método de preparación
{H}	HCl	100 mM	Se empleo una ampolla de HCl, previa adición de NaCl seco y aforo con agua tridestilada en atmósfera de N <sub>2</sub> . Posteriormente se normalizo frente a la disolución de base {OH}
{MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> }	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O		Se empleo por pesada del producto comercial seco
{C}	α-alanina		Se empleo por pesada del producto comercial seco

#### 4.2. Materiales

- ❖ Reactor de vidrio
- ❖ Baño, termostato de agua
- ❖ Material volumétrico calibrado
- ❖ Electrodo de vidrio
- ❖ Potenciómetro

### 4.3. Procedimiento de medida

Las medidas de fuerzas electromotrices  $emf(H)$  se realizaron en un reactor de vidrio pyrex de paredes dobles, termostatzado a 25.0 °C, bombeando agua desde un termostato al reactor, el reactor contiene una tapa con varias bocas disponibles, en las cuáles se colocarán la bureta, el electrodo de vidrio y la entrada y salida de gases. En el reactor se valorará la disolución problema (S), con adiciones sucesivas de una solución T añadidas desde una bureta. La disolución estuvo constantemente en agitación bajo atmósfera de N<sub>2</sub>, libre de CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. El N<sub>2</sub> fue burbujeado a través de un conjunto de vasos lavadores con el objetivo de eliminar las trazas de oxígeno, impurezas ácidas y básicas y finalmente saturarlo con el medio iónico. Los cuales contenían disoluciones de V(II)/(Hg-Zn) en medio ácido, NaOH, HCl y NaCl.

Se realizaron una serie de experimentos, los cuales se hicieron en 2 etapas, la primera etapa se empleo para conocer los parámetros  $E_0$  y  $J$  de la pila [8], a través de una titulación ácido base, y la segunda etapa es el experimento propiamente dicho, para ello y dependiendo el sistema. Para el caso del sistema H<sup>+</sup>- $\alpha$ -alanina, finalizada la primera etapa, se añadió al reactor un peso de la  $\alpha$ -alanina, una vez disuelta se valoro con la disolución de {H} o {OH} para determinar las constantes ácidas de éste ligando. Para el caso del sistema H<sup>+</sup>-Mo(VI)- $\alpha$ -alanina, finalizada la primera etapa, se añadió al reactor un peso de la  $\alpha$ -alanina, luego se añadió un peso de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, el cual tardo 1 hora para disolverse y seguidamente esta mezcla se valoro con la disolución {H} o {OH} empleando varias relaciones ligando:metal, **R**, 1, 2 y 4, para determinar las constantes de formación de los complejos formados en este sistema.

#### 4.4. Tratamiento de los datos

Los datos experimentales  $[H, B, C, E, J, (v, E)_{np}]_{ns}$  ( $ns$ =número de experimentos,  $np$ =número de puntos en cada experimento) fueron tratados utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.<sup>39</sup>

Para la etapa 1, se emplea la función [12] para obtener así los valores definitivos de  $E_0$  y  $J$  de la pila [8].

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad [12]$$

En la etapa 2, para el sistema  $H^+$ - $\alpha$ -alanina se emplea la función [13] y para el sistema  $H^+$ -Mo(VI)- $\alpha$ -alanina se emplea las funciones [13] y [14], donde  $\theta_C$  representa el número medio de protones asociados por mol de ligando y se calcula:  $\theta_C = ((H - h) / C)$ ,  $\theta_B$  representa el número medio de protones asociados por mol de Mo(VI) y se calcula:  $\theta_B = ((H - h) / B)$ .

$$U_2 = \sum (\theta_C - \theta_C^*)^2 \quad [13]$$

$$U_3 = \sum (\theta_B - \theta_B^*)^2 \quad [14]$$

Las funciones  $\theta_C^*$  y  $\theta_B^*$  representan los correspondientes valores teóricos calculados según el modelo de nk especies  $(p, q, r, \beta_{pqr})_{nk}$ .

También se emplearon las funciones de fondo, [15] y [16] usando la versión LETAGROP/FONDO<sup>41</sup> del programa de mínimos cuadrados LETAGROP.

$$U_5 = \sum (\theta_{Cf} - \theta_{Cf}^*)^2 \quad [15]$$

$$U_6 = \sum (\theta_{Bf} - \theta_{Bf}^*)^2 \quad [16]$$

donde,

$$\theta_{Cf} = \left( \frac{(H-h) - (\sum p c_{p10} + \sum p c_{p0r})}{(C - \sum C_{p01})} \right) \quad [17]$$

$$\theta_{Bf} = \left( \frac{(H-h) - (\sum p c_{p10} + \sum p c_{p0r})}{(B - \sum C_{p10})} \right) \quad [18]$$

Puesto que las sumas de mínimos cuadrados [13] a [16] se pueden considerar una función de las constantes de estabilidad  $\beta_{pqs}$  y de los posibles errores sistemáticos cometidos en la determinación de los parámetros  $E_o$  y  $J$  de la ecuación [9] o bien, en las concentraciones totales  $H$ ,  $B$  y  $C$  de los reactivos involucrados, variando sistemáticamente la combinación de nk especies y nks errores, se puede encontrar el modelo  $(p, q, r, \beta_{pqr})_{nk}$  que en el último término, incluya todas las especies razonablemente posibles, hasta alcanzar un mínimo para [20] o bien, para la desviación típica o estándar, siendo n el número de puntos experimentales.<sup>40</sup>

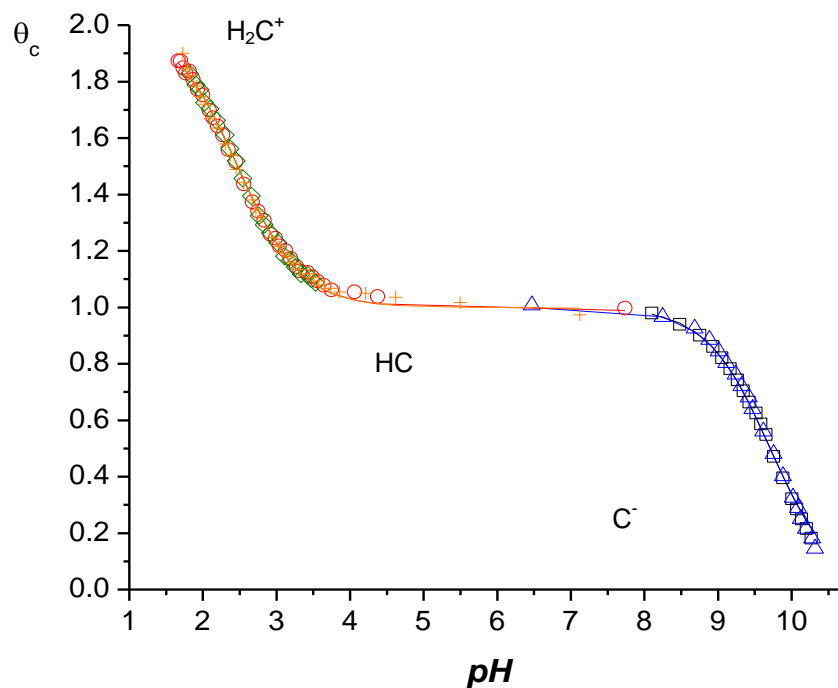
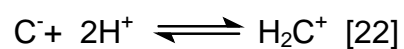
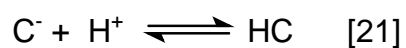
$$U = U ( (\beta_{pqs})_{nk}, (ks)_{nks} ) \quad [19]$$

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

## **5. Resultados y discusiones**

### 5.1. Sistema $\text{H}^+$ - $\alpha$ -alanina

Para el sistema  $\text{H}^+$ - $\alpha$ -alanina, los datos fueron analizados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP<sup>39</sup>, minimizando la función  $\theta_c(\text{pH})$ , **figura 3**, de acuerdo con el nivel de las reacciones [21] y [22].



**Figura 3.** Datos de  $\theta_c(\text{pH})$  del sistema  $\text{H}^+$ - $\alpha$ -alanina (NaCl 1.0 M, 25 °C).

Se puede observar de la **figura 3**. Datos de  $\theta_C(\text{pH})$  del sistema  $\text{H}^+$ - $\alpha$ -alanina, que los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida, empleando las constantes dadas en la **tabla 7**, y también se observa un buen ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales.

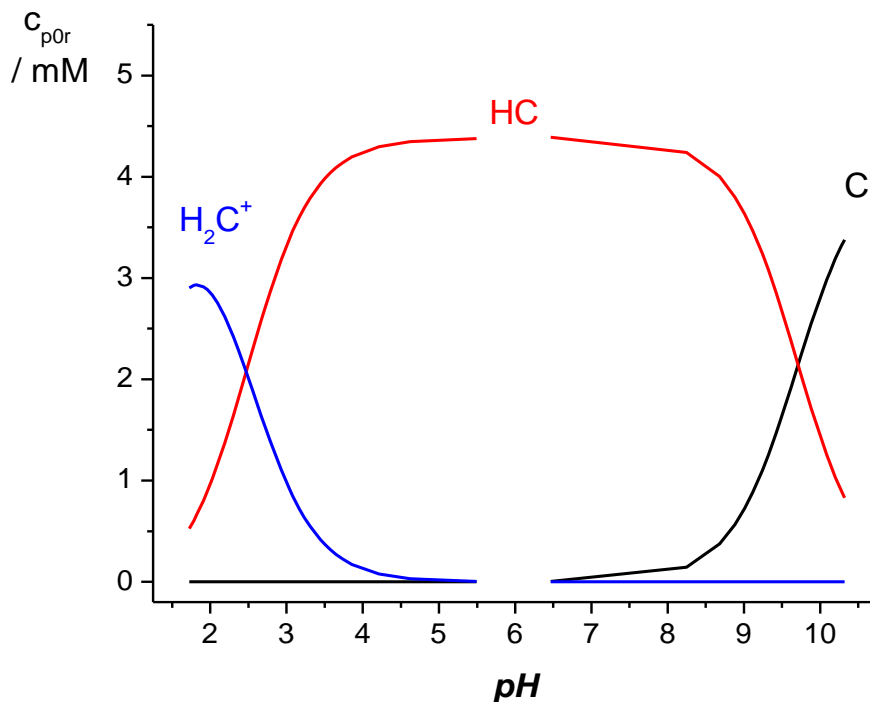
El zwitterion HC es capaz de perder un protón y formar el anión  $\text{C}^-$  en el intervalo  $8 \leq \text{pH} \leq 10$  y en valores de  $\theta_C = 0$ , también el zwitterion HC es capaz de protonarse y formar la especie  $\text{H}_2\text{C}^+$  en el intervalo  $2 \leq \text{pH} \leq 4$  y en valores de  $\theta_C = 2$ .

En la **tabla 7**, se muestran las constantes de acidez en términos de  $\log \beta_{\text{por}}$  y  $\text{p}K_{\text{ai}}$ , para el sistema  $\text{H}^+$ - $\alpha$ -alanina en NaCl 1.0 M a 25 °C.

**Tabla 7.** Constantes de acidez en términos de  $\log \beta_{\text{por}}$  y  $\text{p}K_{\text{ai}}$ , para el sistema  $\text{H}^+$ - $\alpha$ -alanina (NaCl 1.0 M, 25 °C).

Reacción	$\log \beta_{\text{por}} (3\sigma)$	$\text{p}K_{\text{ai}} (3\sigma)$	
$\text{C}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HC}$	9.71(1)	1	2.47(2)
$\text{C}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}^+$	12.18(1)	2	9.71(1)
Dispersión $\sigma(\theta_C)$	0.015		

El diagrama de distribución del sistema  $\text{H}^+$ - $\alpha$ -alanina,(NaCl 1.0 M, 25 °C). **Figura 4**, fue construido a partir de las constantes ácidas dadas en la tabla anterior.



**Figura 4.** Diagrama de distribución del sistema  $H^+$ - $\alpha$ -alanina (NaCl 1.0 M, 25 °C).

Se puede observar en el diagrama de distribución del sistema  $H^+$ - $\alpha$ -alanina, **Figura 4**, que la especie protonada  $H_2C^+$  es predominante a  $pH \leq 2.5$ , el zwitterion HC, el cual es neutro es la especie más abundante en un amplio intervalo  $2.5 \leq pH \leq 9.5$ , mientras que el anión  $C^-$  es el predominante a  $pH \geq 9.5$ .

En la **tabla 8**, tabla de los valores de  $pK_a$  del sistema  $H^+$ - $\alpha$ -alanina obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía, todos en NaCl 1.0 M a 25 °C, se puede observar que los valores obtenidos en este trabajo y en diferentes fuentes bibliográficas, son muy cercanos entre sí y se observan pequeñas diferencias en los

valores de  $pK_a$  obtenidos en este trabajo con los reportados en la bibliografía, probablemente debido a errores indeterminados.

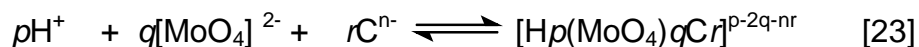
**Tabla 8.** Tabla de los valores de  $pK_a$  del sistema  $H^+$ - $\alpha$ -alanina obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía, todos en NaCl 1.0 M a 25 °C.

$pK_{a1}$ $H_2C^+ \rightleftharpoons HC + H^+$	$pK_{a2}$ $HC \rightleftharpoons C^- + H^+$	Ref.
2.53(3)	9.68(3)	27
2.66(3)	9.68(3)	28
2.52 (2)	9.77 (2)	29
2.18*	9.85*	30
2.47(2)	9.71(1)	Este trabajo

\*errores no reportados

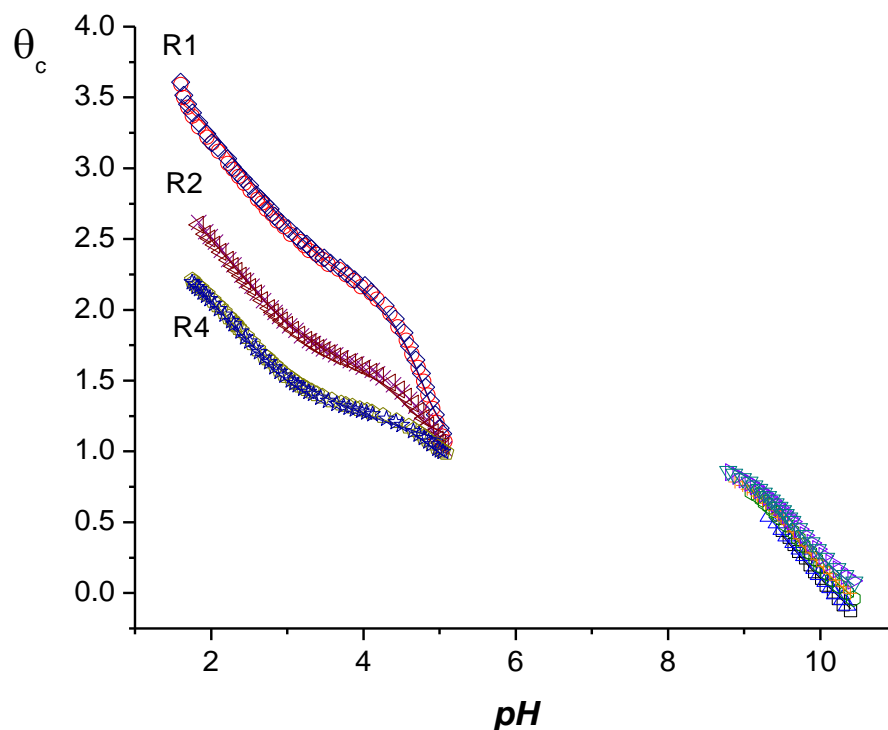
## 5.2. Sistema H<sup>+</sup>-Mo(VI)- $\alpha$ -alanina

Para el sistema H<sup>+</sup>-Mo(VI)- $\alpha$ -alanina se emplearon las relaciones ligando:metal,  $R= 1, 2, \text{ y } 4$ , donde los datos experimentales fueron tratados empleando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP,<sup>39</sup> minimizando las funciones  $\theta_C$ ,  $\theta_B$  y  $\theta_{Cf}$ , de acuerdo con el esquema general de reacciones [23]. El modelo que presento un mejor ajuste, fue el de los complejos:  $[\text{H}_2(\text{MoO}_4)\text{C}]^-$ ,  $[\text{H}(\text{MoO}_4)\text{C}]^{2-}$ ,  $[(\text{MoO}_4)\text{C}]^{3-}$ ,  $[(\text{OH})(\text{MoO}_4)\text{C}]^{4-}$ ,  $\text{H}_4(\text{MoO}_4)\text{C}_2$ ,  $[\text{H}_3(\text{MoO}_4)\text{C}_2]^-$  y  $[\text{H}_2(\text{MoO}_4)\text{C}_2]^{2-}$ .



En las **figuras 5, 6 y 7**, se puede observar los resultados obtenidos, donde los puntos representan los datos experimentales y las curvas de trazo continuo fueron calculadas suponiendo las especies y constantes de estabilidad dadas en la **tabla 9**.

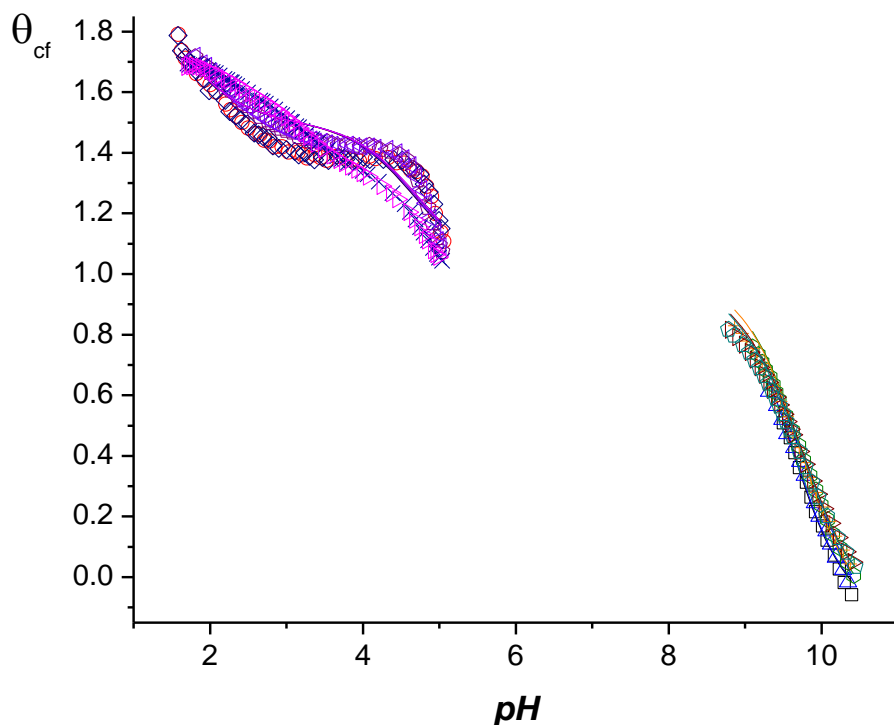
La **figura 5**, muestra los datos de la función  $\theta_C(pH)$ , para las diferentes relaciones  $R$  empleadas, en NaCl 1.0 M a 25 °C, donde  $\theta_C$  = número medio de moles de H<sup>+</sup> asociados por mol de ligando.



**Figura 5.** Datos de la función  $\theta_c(pH)$  para el sistema  $H^+$ -Mo(VI)- $\alpha$ -alanina;  $R= 1, 2$  y  $4$  (NaCl 1.0 M, 25 °C).

Se puede observar de la figura anterior que en la zona ácida ( $2 \leq pH \leq 5$ ), las curvas se separan a medida que aumenta el valor de  $R$ , esto debido a la contribución de las reacciones de hidrólisis de Mo y las reacciones ácido-base de la  $\alpha$ -alanina, mientras que en la región alcalina las curvas se superponen al aumentar la relación  $R$ , debido a que la hidrólisis del Mo ocurre a  $pH$  ácidos. En el intervalo  $5 \leq pH \leq 9$ , no se obtuvieron datos, porque las zonas de  $pH$ , ácida y alcalina fueron estudiadas de manera independiente y también se observa un buen ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales.

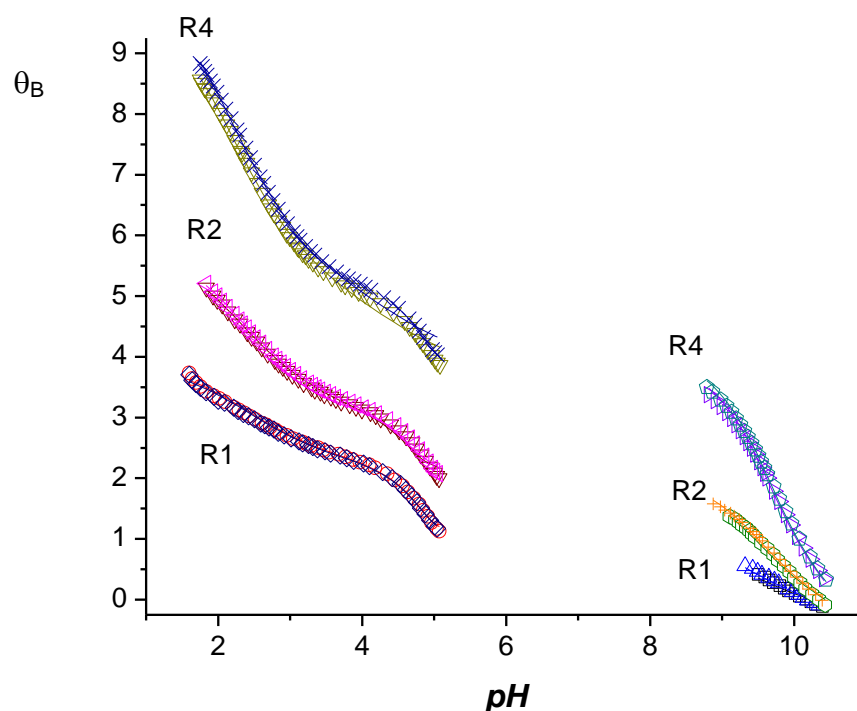
La **figura 6**, muestra los datos de la función  $\theta_{cf}(pH)$ , para las diferentes relaciones  $R$  empleadas, en NaCl 1.0 M a 25 °C, donde  $\theta_{cf}$  = número medio de moles de  $H^+$  asociados por mol de ligando descontando la hidrólisis del Mo y las reacciones ácido-base de la  $\alpha$ -alanina.



**Figura 6.** Datos la función  $\theta_{cf}(pH)$  para el sistema  $H^+$ -Mo(VI)- $\alpha$ -alanina;  $R= 1, 2$  y  $4$  (NaCl 1.0 M, 25 °C).

Se puede observar de la figura anterior, que las curvas se superponen entre sí para todas las relaciones  $R$ , esto debido a que la función  $\theta_{cf}(pH)$  elimina la contribución de la hidrólisis del Mo y las reacciones ácido-base de la  $\alpha$ -alanina, dejando solo las reacciones del ligando con el molibdeno. Y también se observa un buen ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales.

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



**Figura 7.** Datos de la función  $\theta_B(pH)$  para el sistema  $H^+$ -Mo(VI)- $\alpha$ -alanina;  $R= 1, 2$  y  $4$  (NaCl 1.0 M, 25 °C).

Se puede observar de la figura anterior, que en la zona ácida y alcalina, las curvas se separan a medida que aumenta el valor de  $R$ , esto debido a que en la función  $\theta_B = ((H - h) / B)$ , depende de la concentración del metal  $B$  y al aumentar la relación  $R$ , disminuye la cantidad de Mo libre, debido a la formación de complejos del Mo con el ligando, esto aumentado los valores de la función  $\theta_B(pH)$ . Y también se observa un buen ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales.

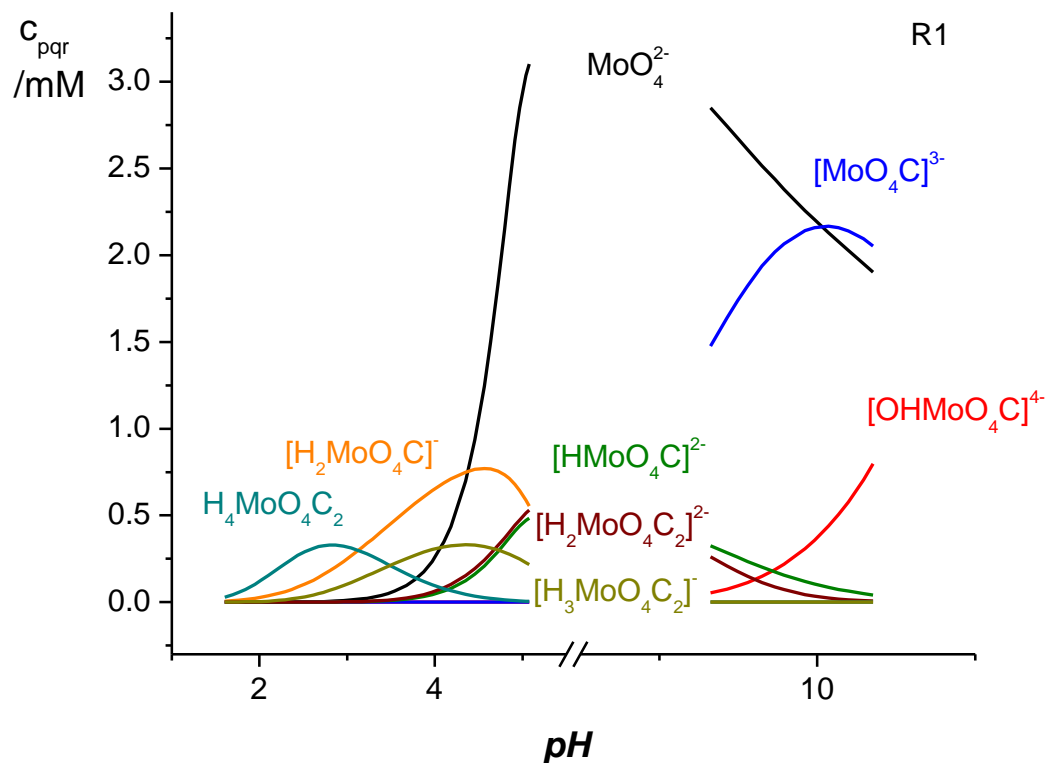
La **tabla 9**, reúne la especiación del sistema  $H^+$ -Mo(VI)- $\alpha$ -alanina, con sus correspondientes constantes de estabilidad en términos  **$\log \beta_{pqr}$  ( $3\sigma$ )**.

**Tabla 9.** Valores de las constantes de estabilidad en términos de  **$\log \beta_{pqr}$**  del sistema  $H^+$ -Mo(VI)- $\alpha$ -alanina (NaCl 1.0 M, 25 °C).

Especie	(p,q,r)	$\log \beta_{pqr}$ ( $3\sigma$ )		
$[H_2(MoO_4)C]^-$	(2,1,1)	16.6(1)	16.3(2)	13 (>16)
$[H(MoO_4)C]^{2-}$	(1,1,1)	11.5(2)	10.8 (>11.3)	11.6(3)
$[(MoO_4)C]^{3-}$	(0,1,1)	2.81(6)	2.85(6)	2.58(6)
$[(OH)(MoO_4)C]^{4-}$	(-1,1,1)	-7.96(8)	-8.1(1)	-8.7(4)
$H_4(MoO_4)C_2$	(4,1,2)	32.0(1)	31.87(7)	30.92(8)
$[H_3(MoO_4)C_2]^-$	(3,1,2)	28.5(1)	28.53(6)	29.35(4)
$[H_2(MoO_4)C_2]^{2-}$	(2,1,2)	23.79(8)	23.87(5)	24.60(4)
$\sigma(\theta_C)$		0.033		
$\sigma(\theta_B)$			0.066	
$\sigma(\theta_{Cf})$				0.052

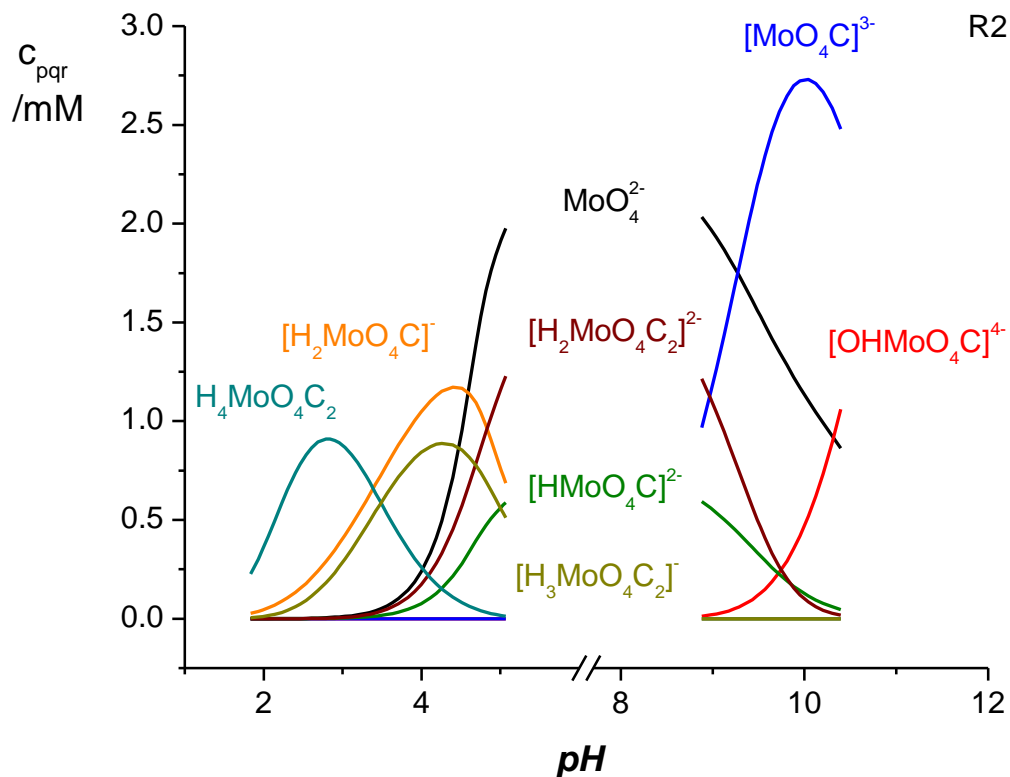
De la tabla anterior se puede observar que la menor dispersión fue obtenida al minimizar la función  $\theta_C(pH)$ , con un valor de  $\sigma(\theta_C) = 0.033$ .

Los diagramas de distribución de especies del sistema  $H^+$ -Mo(VI)- $\alpha$ -alanina, para cada una de las relaciones **R** empleadas, **figuras 8, 9 y 10**, se construyeron a partir de los valores de las constantes dadas en la tabla anterior.



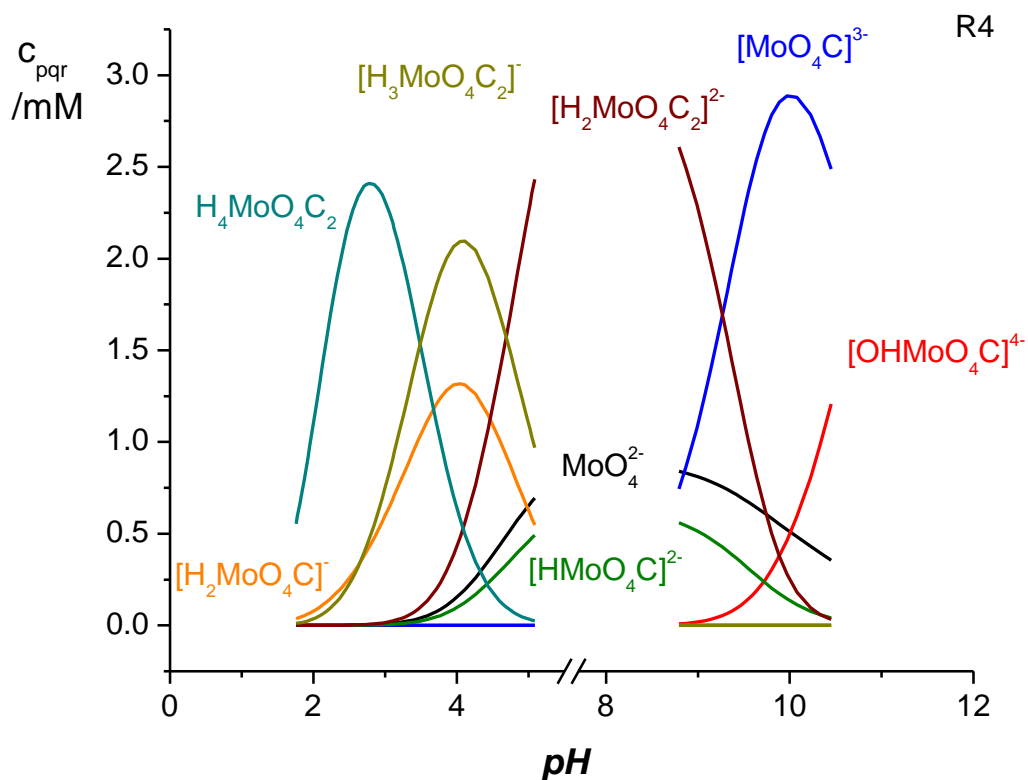
**Figura 8.** Diagrama de distribución de especies del sistema H<sup>+</sup>-Mo(VI)-α-alanina, **B** = 5 mM, **R**= 1, (NaCl 1.0 M, 25 °C).

Se puede observar en el diagrama de distribución de especies del sistema H<sup>+</sup>-Mo(VI)-α-alanina, **B** = 5 mM, **R**= 1, **figura 8**, una gran concentración de Mo(VI) libre y una baja relación los complejos más ácidos, mientras que el complejo [(MoO<sub>4</sub>)C]<sup>3-</sup> es muy abundante a pH muy alcalino, al igual que la hidroxoespecie [(OH)(MoO<sub>4</sub>)C]<sup>4+</sup>; los complejos con dos ligandos no se ven muy favorecidos con esta relación **R** = 1.



**Figura 9.** Diagrama de distribución de especies del sistema H<sup>+</sup>-Mo(VI)-α-alanina, **B** = 5 mM, **R**= 2, (NaCl 1.0 M, 25 °C).

Se puede observar en el diagrama de distribución de especies del sistema H<sup>+</sup>-Mo(VI)-α-alanina, **B** = 5 mM, **R**= 2, **figura 9**, una disminución considerable de Mo(VI) libre, y un aumento significativo de la concentración de todos los complejos formados.



**Figura 10.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $\text{H}^+$ -Mo(VI)- $\alpha$ -alanina,  $\mathbf{B} = 5 \text{ mM}$ ,  $\mathbf{R} = 4$ , ( $\text{NaCl } 1.0 \text{ M}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Se puede observar en el diagrama de distribución de especies del sistema  $\text{H}^+$ -Mo(VI)- $\alpha$ -alanina,  $\mathbf{B} = 5 \text{ mM}$ ,  $\mathbf{R} = 4$ , **figura 10**, de forma similar que para el caso anterior que una alta presencia de ligando, favorece la formación de todos los complejos presentes, en particular los complejos con dos ligando en su estructura, esto reduciendo la concentración de Mo(VI) libre.

Finalmente es de resaltar que es la primera vez que se reporta la formación de complejos  $H^+$ -Mo(VI)- $\alpha$ -alanina de allí la importancia de los resultados obtenidos. Sin embargo a modo comparativo la **tabla 9**, reúne los complejos formados  $H^+$ -Mo(VI)- $\alpha$ -alanina obtenidos en este trabajo, con los de los sistemas  $H^+$ -Mo(VI)-histidina y  $H^+$ -Mo(VI)-ácido aspártico, reportados en la bibliografía.

**Tabla 9.** Tabla comparativa de los complejos encontrados en los sistemas  $H^+$ -Mo(VI)-histidina,  $H^+$ -Mo(VI)-ácido aspártico y  $H^+$ -Mo(VI)- $\alpha$ -alanina reportados en la bibliografía y en este trabajo.

<b>Complejos <math>H^+</math>-Mo(VI)-ligando (p,q,r)</b>	<b>log <math>\beta_{pqr}</math> (<math>3\sigma</math>)</b>		
<b>0,1,1</b>	-	-	<b>2.81(6)</b>
<b>1,1,1</b>	16.24(1)	-	<b>11.5(2)</b>
<b>2,1,1</b>	19.5(1)	16.79(2)	<b>16.6(1)</b>
<b>1,1,2</b>	25.99(1)	-	-
<b>2,1,2</b>	30.89(4)	-	-
<b>4,2,1</b>	30.91(5)	-	-
<b>5,2,1</b>	33.21(5)	-	-
<b>8,2,4</b>	76.5(1)	-	-
<b>9,4,4</b>	89.7(1)	-	-
<b>10,4,4</b>	92.3(3)	-	-
<b>-1,1,1</b>	-	-	<b>-7.96(8)</b>
<b>4,1,2</b>	-	-	<b>32.0(1)</b>
<b>3,1,2</b>	-	-	<b>28.5(1)</b>
<b>2,1,2</b>	-	-	<b>23.79(8)</b>
Condiciones	NaCl 1.0M, 25 °C, $H^+$ -Mo(VI)-ácido aspártico	KNO <sub>3</sub> 0.15 M 25 °C, $H^+$ -Mo(VI)-histidina	NaCl 1.0 M $H^+$ - Mo(VI)- $\alpha$ -alanina
Ref.	31. Cruywagen	32. Johansen	Este trabajo

Se observa que para el sistema  $H^+$ -Mo(VI)-ácido aspártico se favorece la formación de complejos polinucleares, mientras que para el sistema  $H^+$ -Mo(VI)-histidina, la bibliografía solo reporta un complejo mononuclear. Para el caso del sistema estudiado en este trabajo,  $H^+$ -Mo(VI)- $\alpha$ -alanina, están favorecidos los complejos con dos ligandos en su estructura. La capacidad coordinante de los ligandos, ácido aspártico, histidina y  $\alpha$ -alanina, según la especiación y  $\log \beta_{pqr}$  mostrados en la tabla anterior sigue el siguiente orden: ácido aspártico > $\alpha$ -alanina> histidina.

## **6. Conclusiones**

1. Para el sistema  $H^+$ - $\alpha$ -alanina, en NaCl 1.0 M a 25 °C y por medio de medidas de fuerzas electromotrices  $emf(H)$ , empleando para el tratamiento de los datos el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP, se obtuvieron los siguientes valores de  $pK_{a1} = 2.47(2)$  y  $pK_{a2} = 9.71(1)$ , valores muy parecidos a los reportados en la bibliografía en NaCl 1.0 M a 25 °C.
  
2. Para el sistema  $H^+$ -Mo(VI)- $\alpha$ -alanina, en NaCl 1.0 M a 25 °C, empleando distintas relaciones ligando:metal,  $R$ , 1, 2 y 4, y por medio de medidas de fuerzas electromotrices  $emf(H)$ , empleando para el tratamiento de los datos el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP, se obtuvieron los siguientes complejos:  $[H_2(MoO_4)C]^-$ ;  $[H(MoO_4)C]^{2-}$ ;  $[(MoO_4)C]^{3-}$ ;  $[(OH)(MoO_4)C]^{4-}$ ;  $H_4(MoO_4)C_2$ ;  $[H_3(MoO_4)C_2]^-$ ;  $[H_2(MoO_4)C_2]^{2-}$ , con sus respectivas constantes de estabilidad en términos de  $\log \beta_{pqr}$ :  $\log \beta_{2,1,1} = 16.6(1)$ ;  $\log \beta_{1,1,1} = 11.5(2)$ ;  $\log \beta_{0,1,1} = 2.81(6)$ ;  $\log \beta_{-1,1,1} = -7.96(8)$ ;  $\log \beta_{4,1,2} = 32.0(1)$ ;  $\log \beta_{3,1,2} = 28.5(1)$ ;  $\log \beta_{2,1,2} = 23.79(8)$ .
  
3. Es la primera vez que se reporta la formación de complejos para el sistema  $H^+$ -Mo(VI)- $\alpha$ -alanina de allí la importancia de los resultados obtenidos.

## **5. Bibliografía**

1. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, Ed. Limusa, México, p. 1018 (1990).
2. página web: <http://www.lenntech.com/periodic/Elements/mo.htm>, consultada el 13/08/12.
3. Van der Krogt, Peter, «Molybdenum». *Elementymology & Elements Multidict.*, página web: <http://elements.vanderkrogt.net/element.php?sym=Mo>, consultada el 23/10/2012.
4. J. Emsley, *Nature's Building Blocks*. Oxford: Oxford University Press. pp. 262–266 (2001).
5. A. Muñoz, *Minerales: sus principales fuentes alimenticias*, página web: [http://motivacion.about.com/od/alimentacion/ss/Minerales-Sus-Principales-Fuentes-Alimenticias\\_12.htm](http://motivacion.about.com/od/alimentacion/ss/Minerales-Sus-Principales-Fuentes-Alimenticias_12.htm), consultada 23/10/2012.
6. K. B. Swedo, J. H. Enemark, *J. Chem. Educ.*, 56, 70 (1979).
7. A. R. Bowen, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 3287 (1971).
8. J. V. Brencic, F. A. Cotton, *Inorg. Chem.*, 9, 351 (1971).
9. A. D'Ascoli, *Aportación al Estudio de los Complejos de Molibdeno (VI) y Algunos Ácidos Aminopolicarboxílicos*, TD, CES, Postgrado en Química, Facultad de Ciencias, UCV, 5 (2002).
10. F. Brito, J. Ascanio, S. Mateo, C. Hernández, L. Araujo, P. Gili, P. Martín, S. Domínguez, A. Mederos, *Polyhedron*, 16, 3835 (1997).
11. D. Richens, A. G. Sykes, *Comments Inorg. Chem.*, 1, 141 (1981).
12. R. Bruce, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* ed. John Wiley & Sons (1994)
13. J. Cruywagen, J. Heyns, E. Rohwer, *Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 53 (1978).
14. J. Burclova, J. Prášilova, P. Bines, *Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 909 (1973).

15. J. Cruywagen, J. Heyns, *Polyhedron*, 19, 907 (2000).
16. Y. Sasaki, L. Sillén, *Acta. Chem. Scand.* 18, 1014 (1964)
17. Y. Sasaki, I. Lindquist, L. G. Sillén, *Inorg. Nucl. Chem.*, 9, 93 (1959).
18. Y. Sasaki, L. G. Sillén, *Ark. Kemi*, 29, 253 (1968).
19. K. Tytko, B. Schönfeld, B. Buss, O. Glemser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12, 330 (1973).
20. H. Reginald, Ch.M. Grisham, *Biochemistry*, Fourth Edition, Brooks/Cole, Cengage Learning, pp. 70-92 (2010).
21. Gumpert Richard I., Deis Frank H., Gerber Nancy C., Fifth Edition, W.H. Freeman and Company New York., (2002)
22. L. G. Wad, *Química Orgánica*, Ed. Pearson Educación, S.A., Madrid, 1115 (2004).
23. F. A. Carey, *Química Orgánica*, Ed. McGraw-Hill/ Interamericana Editores, S. A. de C. V., México, pp. 1124-1130 (2006).
24. M. Araujo, *Contribución al estudio de complejos de vanadio y aminoácidos en solución acuosa*, Trabajo de Ascenso a la categoría de Profesor Titular, UCV, (2007).
25. C. Batista, *Estudios de formación de complejos ternarios entre el sistema vanadio(III) – ácido dipicolínico y los aminoácidos prolina, glicina,  $\alpha$  – alanina y  $\beta$  – alanina*, TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2010).

26. H. Horton, L. Moran, R. Ochs, J. Rawn y K. Scrimgeour, *Bioquímica*, Prentice-Hall Hispanoamericana, México (1995).
27. R. Hernández. *Estudios de la hidrólisis y la formación de complejos de Níquel (II) con los aminoácidos glicina, prolina,  $\alpha$ -alanina y  $\beta$ -alanina mediante medidas de fuerzas electromotrices en NaCl 1,0 M, 25 °C*. TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2010).
28. R. Rodríguez, *Estudios de formación de complejos ternarios de níquel (II) con el ácido dipicolínico y los aminoácidos:  $\alpha$ -alanina y  $\beta$ -alanina, prolina y glicina mediante medidas de emf(H) en NaCl 1,0 M a 25°C*. TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2011).
29. D. Martínez, *Estudios de formación de complejos ternarios entre el sistema níquel (II) - ácido picolínico y los aminoácidos: prolina, glicina,  $\alpha$ -alanina y  $\beta$ -alanina, mediante medidas de emf(h) en NaCl 1,0 M a 25°C*. TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2012).
30. K. Bukietyńska, H. Podsiadly, Z. Karwecka, *J. of Inorg. Biochem.*, 94, 317-325 (2003).
31. J. J. Cruywagen, J. Bernard B. Heyns, Elisabeth A. Rohwer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1713-1717, (1993).
32. E. S. Johansen, O. Jons., *Acta Chem. Scand.*, A 35, 233-237 (1981).
33. Raymond Chang "Química general" 7ma Edición. McGraw-Hill, Mexico, (2002)
34. J. Baabor, M. Gilchrist, E. Delgado, *J. Chem. Thermodynamics.*, 31, 1045-1053 (1999).

35. G. Biederman, L. G. Sillen, *Arkiv. Kemi.*, 5, 425 (1952).
36. J. D. Martínez, “*Estudio de la formación de complejos de valencia mixta con algunos aminoácidos*” Trabajo ascenso a la categoría de Asistente, Facultad de Ciencias. Escuela de Química, UCV (2010).
37. G. Gran, *Analyst.*, 77, 661 (1952).
38. E. Rubio, *Estudio de los complejos de molibdeno (VI) y el ácido etilenglicolaminoetiltetraacético (EGTA, H<sub>4</sub>C) por medio de medidas de fuerzas electromotrices (NaCl 1.0 M, 25 °C)*, TEG, CES, Esc. Química, Facultad de Ciencias, UCV (2006).
39. L.G. Sillén, B. Warqvist, *ArkivKemi*, p. 31, 315, 341, 353, 365 ,377.(1968).
40. G. Correia, *Estudio de formación de complejos de valencia mixta de vanadio(IV,V) con arginina mediante medidas de fuerzas electromotrices, emf(H) (KCl 3.0 M, 25°C)*, TEG, Esc. Química, Facultad de Ciencias, UCV (2012).
41. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D’Ascoli, A.Mederos, P.Gili, S. Domínguez, E. Chinae, R. Hernández, M.T. Armas, E. Barán. *EMF(H) Data Analysis of Weak Metallic Complexes Using Reduced Formation Functions. J. Coord. Chem.*, 58, 501 (2005).