

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



**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE VANADIO (V) CON
AMINOÁCIDOS. SISTEMA H^+ - VO_2^+ -LEUCINA (KCl 3.0 M a 25° C).**

Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela por el Br. Nataly Leiva Quevedo, para optar al título de Licenciado en Química.

Caracas, Mayo 2011

Drs. Mary Lorena Araujo Freschi y Felipe Brito Rodríguez, Profesores e Investigadores Titulares de la Universidad Central de Venezuela (UCV)

CERTIFICAMOS: Que el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE VANADIO (V) CON AMINOÁCIDOS. SISTEMA H^+ - VO_2^+ -LEUCINA (KCl 3.0 M a 25° C).

Que presenta la Br. Nataly Leiva Quevedo, C.I 16.590.490, para aspirar al Título de Licenciado en Química, ha sido realizado en los laboratorios del CES bajo nuestra dirección y ello autorizamos su presentación.

Caracas, Mayo 2011

Dra. Mary Lorena Araujo Freschi

(Director)

Dr. Felipe Brito Rodríguez

(Director)

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Seminario de Investigación titulado:

ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE VANADIO (V) CON AMINOÁCIDOS. Sistema H^+ - VO_2^+ -LEUCINA (KCl 3.0 M a 25° C).

Presentado por la Br. Nataly Leiva Quevedo, C.I 16.590.490, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento vigente de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Dra. Mary Lorena Araujo

(Tutor)

Dr. Felipe Brito Rodriguez

(Tutor)

Dra. Soraya taboada

(Jurado)

Dr. Vito Lubes

(Jurado)

Agradecimiento

Quiero comenzar por agradecer a Dios por haberme dado la oportunidad de conocerle y por haber estado siempre conmigo dándome las fuerzas necesarias, que me permitieron alcanzar mi sueño anhelado, la carrera que hoy comienza.

A mi mamá, que con su ejemplo de luchar sin tregua, a vencer cada obstáculo con paciencia y perseverancia disfrutó de cada uno de mis triunfos y me ayudó a levantarme en las caídas con la esperanza de que todo pasa y lo importante es llegar. Nos graduamos...

A mi papá por su confianza, responsabilidad y su amor, por ser mi admiración y ejemplo de lucha por la excelencia académica

A mis hermanas Katuska y Bianca por ser mis mejores amigas por compartir conmigo tristeza, alegrías y por ser los pilares fundamentales en mi crecimiento personal.

A mi gran familia; abuelas, tías/os y primos por estar pendiente y apoyarme en cada paso dado en mi carrera, por orar cada noche pidiendo por mi protección.

A mi novio Elio, por ser mi amigo, por amarme, escucharme y estar siempre a mi lado, dándome estímulo en los momentos difíciles.

A mis compañeros y amigos de la Facultad de Ciencias; Jesús Verónica, Judith, Sheerly, Elsa, Alberto, Rosangela y Carmen, por compartir, cada hora de clase, laboratorios, aulas, apuntes, angustias, lágrimas y lo más importante su amistad.

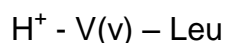
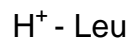
A mis mejores amigas Desiree y Cirimar mis confidentes, por darme el privilegio de conocerla y ser parte de su familia.

A mis tutores, profesores y compañero de laboratorio Centro de Equilibrios en Solución (CES), por enseñarme los primeros pasos en la elaboración de mi proyecto de grado, que luego convertí en tesis, por la dedicación y paciencia.

A La Universidad Central de Venezuela, “La **casa que vence las sombras**”, y la Facultad de Ciencias por formarme personal, profesional y académicamente, para cumplir lo que hoy me he convertido, **Licenciada en Química**.

RESUMEN

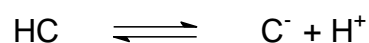
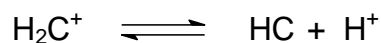
En el presente trabajo experimental, se estudiaron los siguientes sistemas:



mediante medidas de fuerzas electromotrices emf (H), empleando como medio iónico KCl 3,0M a una temperatura de 25,0(5) °C, a fin de determinar las constantes de acidez (pK_a) del ligando leucina y las constantes de equilibrio β_{pqr} de los complejos formados.

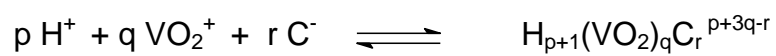
Los datos experimentales [H, B, C, E_o, J, (ν, E)_{np}]_{ns} fueron tratados mediante el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP, arrojando los siguientes resultados:

Sistema H⁺ - Leucina



Especies	pK_a
H_2C^+	2.49(2)
HC	9.89(2)
$\sigma(\theta_c)$	0,0245 ₈

Sistema H⁺ - VO₂⁺ - Leucina



Especies	Pqr	Log β_{Pqr} de la forma $\text{H}_{p+1}(\text{VO}_2)_q(\text{C})_r^{p+3q-r}$	
[HVO ₂ C] ⁺	111	14.42(7)	14.5(9)
VO ₂ C	011	11.70(7)	11.6(1)
[OHVO ₂ C] ⁻	-111	7.1(<7.3)	Max 7.0
[VO ₂ C ₂] ⁻	012	18.8(2)	19.1(1)
s(θ _c)		0.0167 ₈	
s(θ _B)			0.153 ₄

ÍNDICE

SÍMBOLOS	1
1. INTRODUCCIÓN	4
1.1. Generalidades del vanadio.....	5
1.2. Química del vanadio (V).....	7
1.3. Química de los aminoácidos.....	11
1.3.1. Leucina.....	16
1.4. Complejos de Vanadio (V) con leucina.....	19
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	21
2.1 Ley de acción de masas y de actividades.....	22
2.2 Medidas de emf (H).....	24
3. OBJETIVOS	26
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	28
4.1. Reactivos y disoluciones.....	29
4.2. Instrumentos de medida.....	30
4.3. Procedimiento de medida.....	31

ANÁLISIS DE DATOS	33
5.1. Nivel de reacciones.....	34
5.1.1. Sistema H^+ - leucina.....	34
5.1.2. Sistema H^+ - VO_2^+ - leucina.....	34
5.2. Tratamiento de los datos.....	34
5. RESULTADOS Y DISCUSION	38
6.1. Sistema H^+ - Leucina	39
6.2. Sistema H^+ - VO_2^+ - Leucina.....	42
6. CONCLUSIONES	49
7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	51
8. APÉNDICES	55

SÍMBOLOS

H B, C	Concentraciones totales (analíticas) de H ⁺ , vanadio(V), leucina (HC)
<i>h, b, hc</i>	Concentraciones en equilibrio de H ⁺ , VO ₂ ⁺ , C ⁻
β_{Pqr}	Constante de estabilidad de un complejo H _P (VO ₂ ⁺) _q (C ⁻) _r ^{P+q-r} , brevemente (P,q,r)
P	p + r - 2q
c _{pqr}	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r)
<i>emf(H)</i>	Medidas de fuerzas electromotrices (EV)
E	Potencial (mV), pila REF // S / EV
E _o	Potencial <i>estándar</i> (mV), pila REF // S / EV
EV	Eléctrodo 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
{V}	Disolución <i>madre</i> de V(V)

J	Parámetro relacionado con el potencial de difusión en la unión líquida //, pila REF // S / EV
M	moles/L
mM	milimoles/L
ns	n° de experimentos
np	n° de puntos en un experimento
nk	n° de complejos
<i>pH</i>	$-\log h$
REF	Semipila de referencia, pila REF // S / EV
S	Disolución problema en el reactor, pila REF // S / EV
T	Disolución <i>titulante</i>
U	Suma de mínimos cuadrados
θ_B	N° medio de H ⁺ asociados / mol de V(V)
θ_C	N° médio de H ⁺ asociados / mol de Leucina.
ζ	Carga por átomo de vanadio

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades del vanadio

El vanadio es el elemento químico de número 23, situado en el grupo 5 de la tabla periódica. No se encuentra en estado nativo, sino está presente en unos 65 minerales diferentes entre los que destacan: la patronita, VS_4 ; la vanadita $Pb_5(VO_4)_3Cl$ y la carnotita, $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$ (**figura 1**). También se halla en la bauxita, así como en minas de carbón, crudos pesados y alquitrán. Es un metal dúctil y blando que se emplea en algunas aleaciones.¹

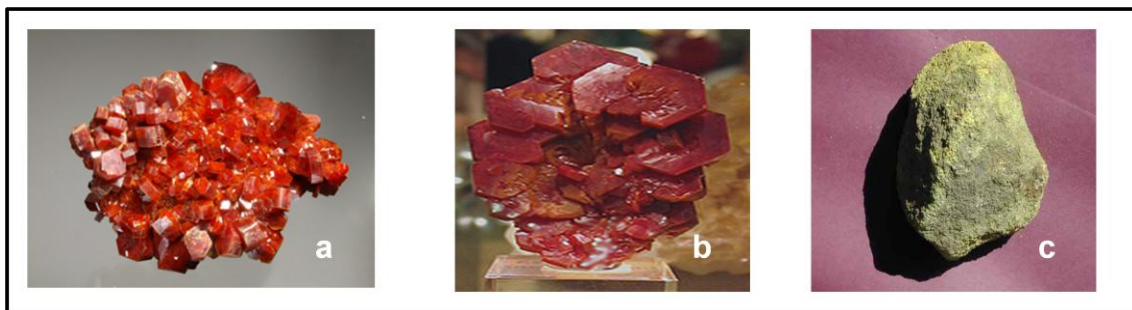


Figura 1. Minerales del vanadio: (a) Vanadinita; (b) Carnotita y (c) Patronita.¹

El vanadio, es un metal que se emplea en la fabricación de aleaciones con hierro y acero, en la industria química (en la fabricación de catalizadores de oxidación) y en la industria cerámica como agente colorante.

El vanadio es un metal de transición blanco, dúctil y brillante. Este metal presenta una alta resistencia a las bases, al ácido sulfúrico (H_2SO_4) y al ácido clorhídrico (HCl). Se obtiene de distintos minerales, así como de petróleos.

También se puede obtener de la recuperación del óxido de vanadio (V) en polvos procedentes de procesos de combustión. Tiene algunas aplicaciones nucleares debido a su baja sección de captura de neutrones. Es un elemento químico esencial en algunos seres vivos, aunque no se conoce su función.²

Aproximadamente el 80% del vanadio producido se emplea como ferro- vanadio o como aditivo en aceros, especialmente en aceros inoxidable usados en instrumentos quirúrgicos y herramientas; en aceros resistentes a la corrosión y mezclado con aluminio en aleaciones de titanio empleadas en motores de reacción; en aceros empleados en ejes de ruedas y cigüeñales, así como engranajes y otros componentes críticos. Se emplea además en algunos componentes de reactores nucleares y forma parte de algunos imanes superconductores.

El vanadio presenta variados estados de oxidación, siendo los más comunes en disolución +2, +3, +4 y +5.³

El vanadio es un elemento esencial en algunos organismos. En los seres humanos no está demostrada su esencialidad, aunque existen compuestos de vanadio que imitan y potencian la actividad de la insulina. Se encuentra en algunas enzimas en distintos seres vivos. Por ejemplo en las *haloperoxidasas* de algunas algas, que reducen los peróxidos y a la vez halógena sustratos orgánicos. Las ascidias (organismos marinos de la familia de los *tunicados*) almacenan altas concentraciones de vanadio, alrededor de un millón de veces más altas que el agua que les rodea, encontrándose en una molécula *hemovanadina*. En estos organismos el vanadio se almacena en unas células llamadas *vanadocitos*. También acumula altas concentraciones de vanadio el hongo amanita muscaria.²

En la naturaleza predomina el isotopo estable ^{51}V . Se han caracterizado quince radioisótopos, siendo los más estables el ^{50}V , con una vida media de $1,4 \times 10^{17}$ años; el ^{49}V , de 330 días y el ^{48}V , de 15,9735 días. El resto tienen vidas medias de menos de una hora, siendo la mayoría de menos de diez segundos.²

1.2. Química del vanadio (V)

El vanadio (V) posee la configuración de capa cerrada del argón. El vanadio presenta una química muy variada en todos sus estados de oxidación en particular el estado de oxidación +5. En la **tabla 1**, se muestran las características de las hidroxoespecies del V (V) en disolución acuosa, presentes en los diferentes intervalos de pH .^{3,4}

Tabla 1. Características generales del vanadio en disolución acuosa.³⁻⁵

Valencia	Coloración	Condiciones	Especies
+5	Amarillo claro	$1 < pH < 4$	VO_2^+
	Azul verdoso		VO_2OH
	Anaranjada	$5 < pH < 7$	$\text{H}_n\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{n-6}$; (n=3-0)
	Incolora	$8 < pH < 10$	VO_3^- , $\text{V}_2\text{O}_6^{2-}$, $\text{HV}_4\text{O}_{13}^{5-}$, $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$ $\text{V}_4\text{O}_{13}^{6-}$, HVO_4^{2-} , $\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$
$10 < pH < 14$		HVO_4^{2-} , $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ VO_4^{3-}	

Las disoluciones de vanadio (V) generalmente se preparan disolviendo el óxido V_2O_5 en medio ácido o alcalino, pues este óxido es poco soluble en agua. En disoluciones muy diluidas ligeramente ácidas predominan el catión vanadio (V) VO_2^+ (H_5O) $_4^+$ brevemente VO_2^+ ($pK_a = 3.30$ NaClO $_4$ 0.50 M), la molécula neutra HVO_3 ($pK_a = 7.00$, NaClO $_4$ 0.50 M)⁷ y el ion meta vanadato VO_3^- ($pK_a = 7.7$, NaCl 0.5 M).^{6,7}

Sin embargo, en disoluciones concentradas, **figura 2**, donde se representa la carga por átomo de vanadio, ξ , en función del pH para distintas concentraciones totales de metal **B**, se observan tres regiones bien diferenciadas, dos de equilibrios rápidos en medio ácido y alcalino respectivamente, separadas por una tercera de equilibrios lentos entre $0,6 < \zeta < 1,0$, que se denomina región de inestabilidad.^{8,9} Se forman una serie de decavanadatos $H_nV_{10}O_{28}^{n-6}$ ($n=0 - 3$) de color anaranjado intenso y en medio alcalino otros vanadatos de diferente nuclearidad, dependiendo del pH y **B**.^{10,11}

La naturaleza de los vanadatos (V) en disolución es un tema de investigación muy complejo debido a la gran cantidad de especies existentes, **figura 2**, 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.¹²

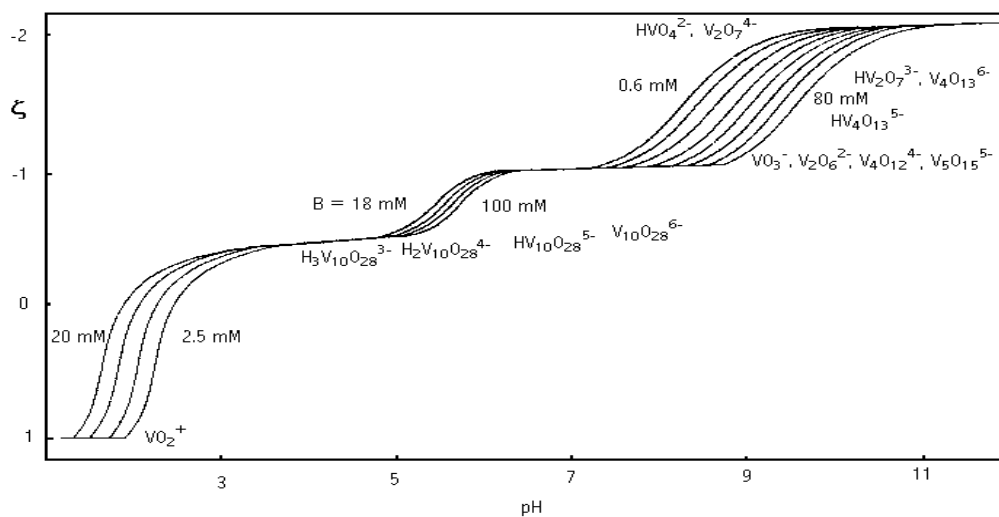


Figura 2. Carga por átomo de vanadio, ζ , en función del pH y la concentración total de Vanadio (V), B.¹³

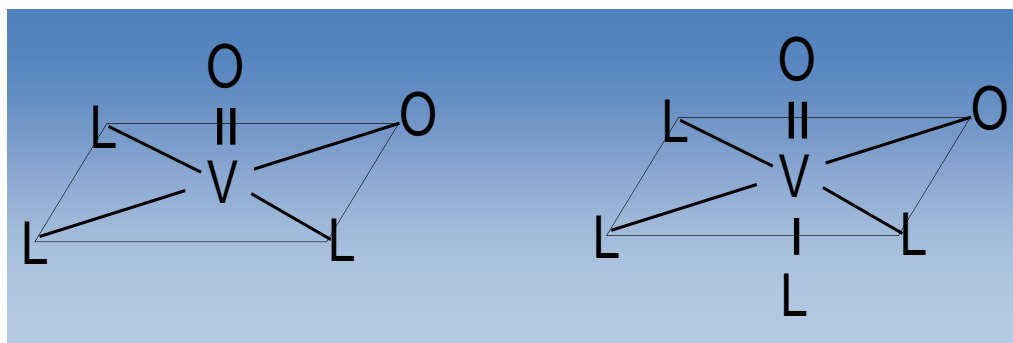
Las discrepancias¹⁴ pudieran atribuirse a una sobreestimación de los datos conseguidos por métodos de huellas, al empleo incorrecto de puntos singulares obtenidos a partir de métodos monodimensionales, al uso de condiciones experimentales no estrictamente comparables por motivo de la evolución lenta del sistema a ciertas zonas de pH, o por el uso de medios iónicos de diversa composición, y finalmente al demérito en que se han tenido métodos tridimensionales, como el análisis de datos de $emf(H)$ por mínimos cuadrados, análisis de equilibrios,^{11,15,16} especialmente, en combinación con medidas de RMN (^{51}V).¹⁴⁻¹⁶

El vanadio(V) también puede formar heteropolianiones como el $\text{Mn}^{\text{IV}}_{19}\text{V}^{\text{V}}_{39}{}^{9-}$; polivanadatos de valencia mixta, como el ion $\text{V}^{\text{IV}}_3\text{V}^{\text{IV}}_7{}^{13-}$; peroxivanadatos como $\text{V}(\text{O}_2)_3\text{Vbipy}^+$, así como complejos del ion VO_2^+ con ligandos típicos como el $\text{VO}_2\text{Cl}_4^{3-}$;

$\text{VO}_2\text{EDTA}^{3-}$; $\text{VO}_2(\text{ox})_2^{3-}$, etc., los cuales son en general, menos estables que los correspondientes complejos con estados de oxidación inferiores.¹²

La disposición del ion VO_2^+ , con los oxígenos en posición *trans*, forma un ángulo $\text{O} - \text{V} - \text{O} \approx 104^\circ$ y enlaces $\text{V} - \text{O}$ de $\approx 1.64 \text{ \AA}$, típico de sistemas d^0 , ya que permite enlaces más estables que, por ejemplo, una estructura lineal.¹

El ion VO_2^+ tiene requerimiento estequiométrico no rígido y puede formar complejos de coordinación en geometrías desde tetraédricas y octaédricas a bipiramidal trigonal y pentagonal; sin embargo debido a la disposición del ion VO_2^+ los complejos más estables poseen geometría como se muestra en la **figura 3**.¹



Piramidal cuadrada y Bipiramidal cuadrada

Figura 3. Geometrías del ion vanadilo (V).¹

1.3. Química de los aminoácidos

Los aminoácidos son las unidades estructurales básicas de las proteínas. Un aminoácido consta de un grupo amino ($-\text{NH}_2$), un grupo carboxilo ($-\text{COOH}$), un átomo de hidrógeno, y un grupo distintivo "R" (cadena lateral), enlazados a un mismo átomo de carbono denominado carbono, **figura 4**.

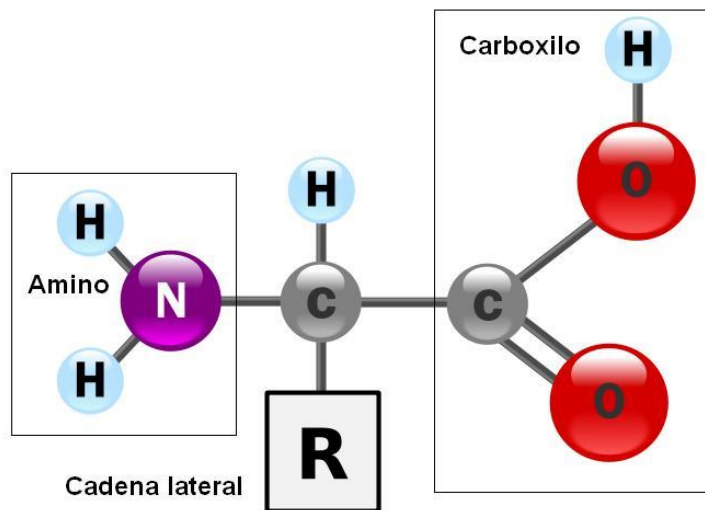


Figura 4. Estructura general de los aminoácidos.¹⁸

Los aminoácidos son moléculas anfóteras, es decir, pueden actuar como ácido o como base. Los aminoácidos poseen varias funciones biológicas importantes, además de su función primaria como componentes de las proteínas. Por comodidad, los aminoácidos se dividen en cuatro clases con base en la polaridad y la acidez de los grupos presentes en las cadenas laterales: hidrofóbicos, hidrofílicos, ácidos y básicos.

En la **tabla 2** se muestran los 20 aminoácidos que se encuentran comúnmente en las proteínas de los sistemas vivos.^{11, 1}

Los aminoácidos son compuestos sólidos, incoloros, cristalizables, de elevado punto de fusión (habitualmente por encima de los 200°C), solubles en agua, con actividad óptica y con un comportamiento anfótero.

La actividad óptica se manifiesta por la capacidad de desviar el plano de luz polarizada que atraviesa una disolución de aminoácidos, y es debido a la asimetría del carbono α ya que se halla unido (excepto en la glicina) a cuatro radicales diferentes. Esta propiedad hace clasificar a los aminoácidos en dextrógiros (+), si desvían el plano de luz polarizada hacia la derecha, y levógiros (-), si lo desvían hacia la izquierda.

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.

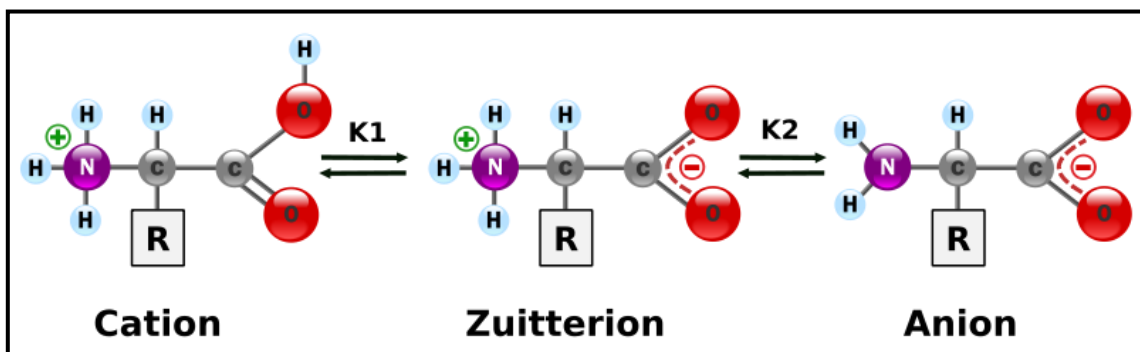


Figura 5. Esquema del equilibrio de un aminoácido.¹⁹

Para distinguir un aminoácido L de un aminoácido D, debemos fijarnos en el carbono α , que tiene cuatro sustituyentes formando un tetraedro. Luego hay que identificar al hidrógeno unido directamente a este carbono. Si orientamos este hidrógeno en el espacio, de modo que quede frente a nosotros y exactamente encima del carbono α . Entonces, tendremos los tres átomos restantes que se unen al carbono, distribuidos en un triángulo, es decir, el grupo carbono carbonílico (CO), el nitrógeno amínico (N) y el carbono β que es el primer átomo de la cadena variable (o grupo R).

Si leemos el orden de estos átomos, comenzando por el carbonilo y siguiendo la dirección de las manecillas del reloj, se formara la palabra CORN si el aminoácido es L y CONR si el aminoácido es D; de allí que esta regla es conocida como *regla del maíz*, **Figura 6.**¹⁷

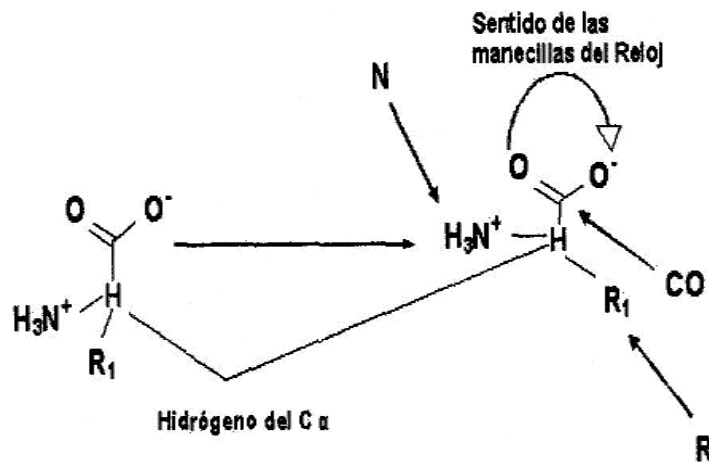


Figura 6. Regla para distinguir un aminoácido L de uno D.¹⁸

Los aminoácidos se clasifican como esenciales, si un sistema vivo específico debe obtenerlos de su dieta (por ejemplo: leucina, lisina, valina, y treonina), o no esenciales, si puede sintetizarlos de forma interna, por ejemplo, cisteína.¹⁹

Reacciones del grupo amino: al igual que todos los grupos aminos, los grupos α -amínicos pueden aceptar un protón para formar iones cargados positivamente, los cuales pueden ser neutralizados por otros cargados negativamente (por ejemplo, Cl^- , RSO_3^-) formando sales, como en el esquema [1].



Algunas sales de los aminoácidos son muy pocos solubles en agua; propiedad ésta que ha resultado valiosa para aislar aminoácidos de los hidrolizados de proteína.

Los grupos aminos de todos los aminoácidos y los grupos amino de la prolina e hidroxiprolina, reaccionan con diversos agentes acilantes. Entre ellos tenemos los llamados cloruros de ácido, tales como el cloruro de acilo (CH_3COCl) y el cloruro de benzoilo ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$), entre otros. Todos estos compuestos reaccionan con el grupo amino de los aminoácidos en disolución alcalina, de modo semejante a como lo hace el cloruro de acetilo, de acuerdo al esquema [2].



Reacciones del grupo carboxilo: los grupos carboxilos de los aminoácidos liberan protones, con formación de iones carboxilato cargados negativamente, que pueden ser neutralizados por cationes, por ejemplo, Na^+ y Ca^+ , formando sales, algunas de las cuales son difícilmente solubles en agua o en alcohol diluido, según el esquema [3].



Al igual que los grupos carboxilo en general, los α -carboxilo de los aminoácidos pueden ser esterificados por los alcoholes, por ejemplo, CH_3OH , formando los ésteres correspondientes, por ejemplo, RCOOCH_3 . Esta reacción fue usada por Fischer para aislar aminoácidos.²⁰

1.3.1. Leucina

La leucina (ácido 2-amino-4-metil-pentanoico) (**figura 7**) es un aminoácido esencial, es decir, hay que consumirlo en la dieta, que junto con la valina y la isoleucina conforman el grupo de los aminoácidos no polares ramificados. Este aminoácido trabaja para reparar los músculos, regular el azúcar en la sangre y proporcionar al cuerpo energía. También aumenta la producción de la hormona del crecimiento y ayuda a quemar grasa visceral, que se encuentra en las capas más profundas del cuerpo y las menos sensibles a la dieta y el ejercicio.

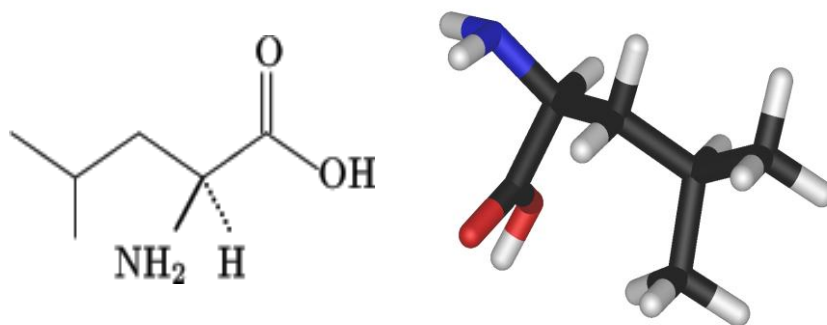


Figura 7. Estructura de la leucina.¹⁷

La leucina es un aminoácido apolar ramificado, no cargado a pH neutro. Su símbolo es L en código de una letra y Leu en código de tres letras. Es un aminoácido esencial.²¹

Como se mencionó anteriormente, la leucina forma parte de un motivo estructural, la "leucine-zipper" (cremallera de leucina) que establece una interacción entre dos alfa-hélices de tipo "coiled coil". Esta cremallera de leucinas se encuentra en proteínas de unión al ADN reguladores de la transcripción, como c-fos y c-jun.

Estas cremalleras de leucina también pueden ser importantes en la interacción entre alfa hélices de fragmentos intramembrana de proteínas de membrana. La leucina es un aminoácido ramificado, junto con la valina y la isoleucina. Los tres se degradan obteniéndose sus derivados α -cetoácidos, sustratos de un complejo multienzimático. La enfermedad de la orina de jarabe de arce es un déficit de este complejo, que conduce a la acumulación de estos derivados cetoácidos en la orina, suero y líquido cefalorraquídeo. Es una enfermedad autosómica recesiva, con degeneración neurológica progresiva, caracterizada por retraso mental grave. Por otra parte, niveles muy bajos de estos tres aminoácidos también se relacionan con patologías neurológicas, como epilepsia, y con pérdida de peso ocurrida en la enfermedad de Huntington o en la caquexia inducida por cáncer. En la imagen los átomos de hidrógeno están en blanco, los de carbono en gris, los de nitrógeno en azul y los de oxígeno en rojo. La leucina está codificada por uno de estos seis codones: UUA, UUG, CUU, CUC, CUA, CUG.²¹

De particular interés para este trabajo es el aminoácido leucina que es esencial para el ser humano. Presenta una cadena alifática hidrofóbica, **figura 8**, de molécula rígida que tiene gran importancia en el doblamiento de proteínas.²¹

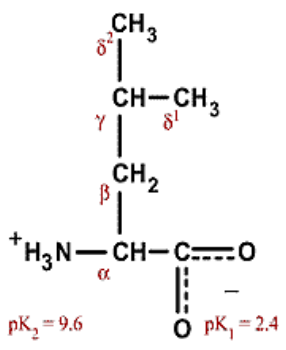


Figura 8. Estructura del aminoácido leucina (Leu), mostrando la cadena alifática hidrofóbica.^{17, 21}

Existe una amplia bibliografía acerca de la determinación de las constantes de acidez de la leucina. Diversos investigadores han utilizado varios métodos, medios iónicos y diferentes temperaturas para obtenerlas, **tabla 3**.

Tabla 3. Valores de pK_a de la leucina reportados en la bibliografía en diferentes medios iónicos a diferentes temperaturas, obtenidas empleando medidas de *emf* (H).²²

KCl / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
3.0 M / 25	2.78	9.95	23
3.0 M / 25	2.79	9,95	24
0.1 M / 25	2.32	9.96	25
0.1 M / 25	-	9.58	26
0.1 M / 35	1.85	9.09	27
0.2 M / 25	-	9.77	28
1.0 M / 20	-	9.62	29

Se observan pequeñas diferencias en los valores de pK_a de este ligando, como era de esperarse por el empleo de escalas de actividad diferentes.

1.4. Complejos de Vanadio (V) con leucina

Después de una exhaustiva revisión bibliográfica, solo se encontró tres referencias.

En 1.986 por Kovala y col.,²⁸ realizó la síntesis, caracterización y determinación de la constante de equilibrio del complejo $[VC_2]Cl_2 \cdot 3H_2O$, empleando para su estudio métodos espectroscópicos, DC, IR, análisis elemental y medidas térmica gravimétrica.

En el 2.009 Hernández,²³ estudio el sistema H^+ -V (III)-Leucina, pero ahora en KCl 3.0M a 25 °C, empleando medidas de *emf* (H). La **tabla 4** resume a modo comparativo los resultados obtenidos tanto por Hernández como por Kovala.

En el 2.009 Muñoz,²⁴ estudio el sistema H^+ -V (IV)-Leucina, empleando medidas de *emf* (H) en KCl 3.0M como medio iónico, a 25 °C.

La **tabla 4** resume a modo comparativo los resultados obtenidos por éstos autores.

Tabla 4. Constantes de equilibrio β_{pqr} de los complejos formados en los sistemas H^+ - V^{3+} - leucina y H^+ - VO^{2+} - leucina reportadas en la bibliografía.

Espécies	Log $\beta_{pqr}(3\sigma)$		Espécies	Log $\beta_{pqr}(3\sigma)$
$[HVC]^{3+}$	-	22.2(1)	$[HVOC]^{2+}$	11.83(2)
$[HVC_2]^{2+}$	35.8	30.3(1)	$[H_2VOC_2]^{2+}$	22.5 (máx. 22.9)
VC_3	-	31.8 (< 32,4)		
$[H_2VC_3]^{2+}$	-	41.6(2)		
$[HVC_3]^+$	-	36.9 (< 37.2)		
Ref.	Kovala et al. ²⁸ KCl 0.2 M/25 °C	Hernández ²³ KCl 3.0 M/25 °C	Ref.	N. Muñoz. ²⁴ KCl 0.2 M/25 °C

No se encontró referencias bibliográficas acerca de los posibles complejos de vanadio (V) y la leucina, lo que motivo a realizar este estudio.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Ley de acción de masas y escala de actividades

En una disolución acuosa la interacción de varios reactivos H, B y C para formar uno o varios complejos $H_pB_qC_r$, brevemente (p, q, r), según el esquema general de reacciones [4], se cuantifica en el equilibrio para cada uno de ellos por la Ley de



Acción de masas (LAM) [5], donde h , b y c son las concentraciones en equilibrio de

$$c_{pqr} = \Phi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [5]$$

los reactivos H, B y C y c_{pqr} , β_{pqr} y Φ_{pqr} representan la concentración, la constante de equilibrio del complejo y el producto de los coeficientes de actividad de las especies involucradas (p,q,r), respectivamente. ³⁰

Desde los años cincuenta se ha impuesto el uso del método del medio iónico en el estudio de equilibrios de disolución, es decir, en lugar de usar agua como disolvente, utilizar una disolución concentrada de una sal inerte, como KCl 3,0 M y mantener la concentración de las especies reaccionantes, por ejemplo, H^+ , VO^{2+} , HC y productos (p, q, r) mucho más baja que la de los iones del medio, es decir, K^+ y Cl^- , entonces es posible emplear concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas como la ley de acción de masas, la ecuación de Nernst, etc. ³¹

Aunque parezca incorrecto, esto es tan válido como lo tradicional, ya que la única diferencia radica en que se está utilizando una escala de actividades diferente. La escala de actividades del medio iónico se define considerando que los coeficientes de actividad se acercan a la unidad, conforme la composición de la disolución se acerca a la del disolvente, es decir, el medio iónico puro. ³²

Experimentalmente, se ha demostrado que los coeficientes de actividad permanecen constantes e iguales a la unidad, dentro de los errores experimentales, siempre que las concentraciones de los reactivos y productos se mantengan a un nivel inferior a un 20% de la concentración de los iones del medio. ³²

En consecuencia, en la LAM [5] se tiene que $\Phi_{pqr} = 1$ y análogamente al caso clásico de agua como disolvente, las constantes de equilibrio β_{pqr} pueden considerarse como constantes termodinámicas en el medio iónico elegido, por ejemplo, KCl 3,0 M y por tanto, la concentración en equilibrio de un determinado complejo (p, q, r) viene dada por la expresión [6]. ³²

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

Lógicamente, las constantes de equilibrio solamente son válidas en la escala de actividades elegida, ya que, por ejemplo, en las escalas de actividades de los medios iónicos KCl 3.0 M y NaClO₄ 3.0 M, las especies H_pB_qC_rL_s(H₂O)_xK_yCl_z y H_pB_qC_rL_s(H₂O)_xNa_y(ClO₄)_z son similares, mas no la misma. ³⁰

2.2 Medidas de $emf(H)$

La medida de $emf(H)$ es el método más conveniente para la determinación de constantes de estabilidad, debido a que permite medir al menos una de las concentraciones en equilibrio de las especies iónicas en disolución con gran exactitud y sin suposiciones.

En este trabajo la concentración de los iones H^+ en equilibrio, h , se determinará mediante la pila [7], 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 [7] viene dado por la ecuación [8], siendo E_0 el potencial normal y J, una constante relacionada con el potencial de difusión en la unión líquida //.³³

$$E = E_0 + J h + 59.16 \log h \quad [8]$$

Ahora bien, en disoluciones que sólo contengan ácido o base fuerte, se cumple el balance de H^+ [9] donde H es la concentración total (analítica) de H^+ y K_w el producto iónico del agua.³⁰

$$h = H + K_w h^{-1} \quad [9]$$

A $pH < 7$ se tiene que $h = H$ y la ecuación [8] se transforma en la [10].

$$E - 59.16 \log H = E_0 + J H \quad [10]$$

En consecuencia, se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila [7], valorando con una alícuota de la solución $\{H^+\}$ por adiciones sucesivas de la disolución $\{OH\}$, hasta alcanzar el punto de equivalencia.³⁴

3. OBJETIVOS

En el presente trabajo se realizó el estudio de los sistemas H^+ - leucina y H^+ -V(V)- leucina mediante medidas de fuerza electromotrices $emf(H)$ a 25 °C, utilizando como medio iónico inerte KCl 3.0 M, como parte de un proyecto que se está llevando a cabo en el Centro de Equilibrios en Solución (CES), sobre la formación de complejos entre el V(III), V(IV), V(V) y valencia mixta con distintos aminoácidos.

Para lograr este objetivo, se estudió:

- El sistema H^+ -HC (HC = leucina), y se determinó las constantes de acidez del ligando leucina, empleando medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ en KCl 3,0 M a 25 °C.
- El sistema H^+ -V(V)-HC, con el cual se determinó las constantes de formación de los complejos formados, empleando medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ en KCl 3,0 M a 25 °C.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos y disoluciones²⁴

- a. Se calibro el material volumétrico
- b. Se utilizaron los siguientes reactivos
 - HCl ampolla Fixanal Riedel-de Haën 0.100M
 - KOH ampolla Fixanal Riedel-de Haën 0.100M
 - KCl Merck p.a
 - V₂O₅ Merck p.a
 - Leucina Merck p.a
 - N₂ libre de CO₂
 - Agua tridestilada

A partir de los reactivos se prepararon las siguientes disoluciones empleándose diferentes métodos de preparación:

Tabla 5. Disoluciones y métodos de preparación, que se emplearon en este trabajo.

Disolución	Método de preparación
{mi} medio iónico	Medio iónico 3.0 M. Se empleo por pesada de KCl seco a 110 °C, disolución y aforo en atmósfera de N ₂
{H ⁺ } ácido fuerte	Disolución de (K, H) Cl 3.0 M, se empleo por pesada y disolución del KCl, previa adición de la ampolla de HCl; se aforo y se normalizo frente a la solución básica {OH ⁻ }
{OH ⁻ } base fuerte	Disolución de K(OH, Cl) 3.0 M, igualmente por pesada y disolución del KCl, previa adición de la ampolla de KOH, la disolución se aforo en atmósfera de N ₂ y se normalizo frente a ftalato ácido de potasio (KHC ₈ H ₄ O ₄)
{V(V)}	Esta disolución se preparo a partir del V ₂ O ₅ que se disolvió en KOH, (KCl 3000 mM), en atmósfera de N ₂ , la disolución resultante se normalizo con una disolución de Fe(II) en H ₂ SO ₄ 1 M, la cual se valoro con KMnO ₄
Leucina	La leucina se empleo por pesada directa del producto comercial seco

4.2. Instrumentos de medidas

- ✓ Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer pHC2401-8.
- ✓ Potenciómetro Orión 420 A+.
- ✓ Baño - Termostato de agua fabricado en el CES.
- ✓ Reactor de vidrio Metrohm EA 876-5.
- ✓ Material volumétrico calibrado.
- ✓ Esquema del montaje del equipo que se empleó en este trabajo, **figura 9**.³⁴

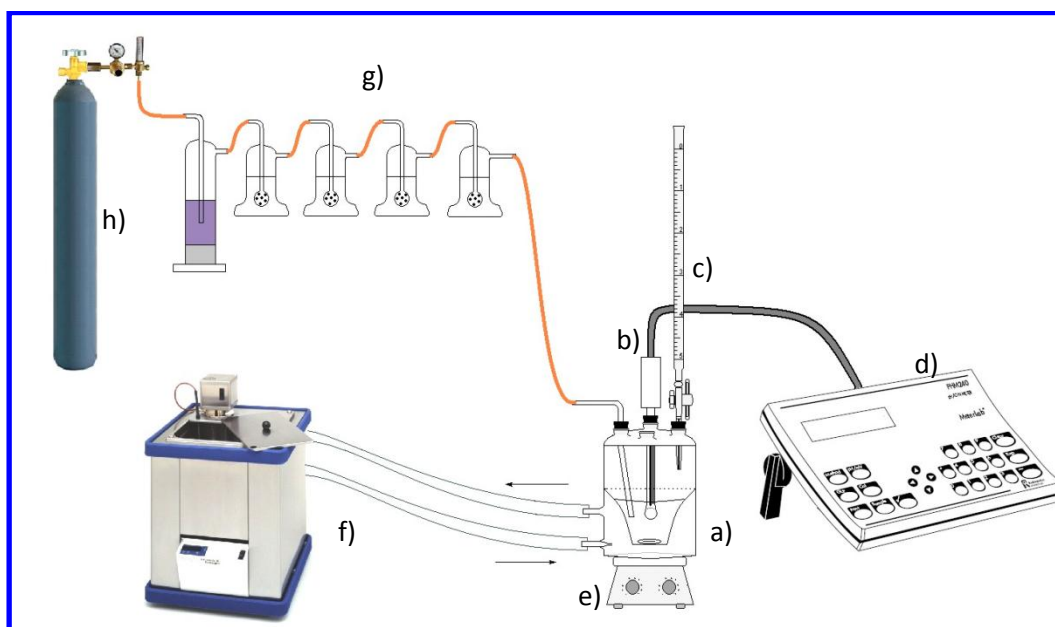


Figura 9. Esquema del equipo empleado. a) Celda de reacción. b) Electrodo de vidrio con referencia interna. Bureta para añadir reactivo. d) pHmetro. e) Sistema de agitación. Termostato de agua. g) Vasos lavadores. h) Bombona de gas.³⁴

4.3. Procedimiento de medida

Las medidas de $emf(H)$, se llevo a cabo valorando una disolución **S** contenida en el reactor, **figura 9a**, con alícuotas sucesivas de una disolución **T** añadidas desde una bureta. Se utilizo un reactor de vidrio Pyrex de paredes dobles, termostatzado a 25.0 (1) °C, haciendo bombear agua desde un termostato a 25.0 (1)°C. El reactor estuvo provisto de una tapa con varias bocas disponibles, en las cuáles se coloco el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y la salida de gases, **figura 9**.

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 contenía 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 O_2 , impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico, respectivamente. Tanto el equipo, como el operador se mantuvo en un ambiente termostatzado a 25.0 (1) °C, **figura 9**.

Se realizaron varios experimentos, cada uno de los cuales comprendieron dos etapas. La *etapa 1*, una titulación ácido-base fuerte, que permitió determinar los parámetros E_0 y J de la pila [7].

En el estudio del sistema H^+ - leucina, después de culminar la *etapa 1*, en la *etapa 2* se agrego cantidades pesadas del ligando y se añadió entonces desde una bureta porciones de la disolución **{H}**, con la cual se logro determinar los valores de pK_a del ligando.

En el estudio del sistema H^+ - V(V)- Leucina, después de culminar la *etapa 1*, en la *etapa 2* se agrego una cantidad pesada del ligando el cual se disolvió completamente, se agrego un volumen de disolución de V(V), añadiéndose entonces desde una bureta porciones de la disolución $\{H^+\}$ ó bien de $\{OH^-\}$ según convenga, con lo que se determino la estequiometria (p, q, r) y las constantes de estabilidad β_{pqr} de las especies formadas.

Se utilizaron varias relaciones ligando: metal **R**.

5. ANALISIS DE DATOS

5.1. Nivel de reacciones

5.1.1. Sistema H^+ - leucina

Sistema H^+ - OH^- (calibración, pila [7]): $[H, E_o, J, (v, E)_{np}]_{ns}$

Sistema H^+ - leucina: $[H, C, E_o, J, (v, E)_{np}]_{ns}$

Sistema H^+ - VO_2^+ - leucina: $[H, B, C, E_o, J, (v, E)_{np}]_{ns}$

Siendo:

H, B, C = concentraciones totales (analíticas) de H^+ , vanadio(V), ligando

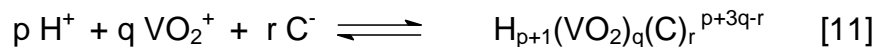
E_o = potencial estándar, pila [7]; J = parámetro, ecuación [8]

v = volumen, E = potencial pila [7]

ns = n^o de experimentos; np = n^o de puntos en cada experimento

5.1.2. Sistema H^+ - VO_2^+ - leucina

En el caso de las constantes de formación de los complejos β_{pqr} del sistema H^+ - VO_2^+ - leucina, se empleó la reacción general [11].



5.2. Tratamiento de los datos

Los datos experimentales $[H, B, C, E_o, J, (v, E)_{np}]_{ns}$ ($ns = n^o$ de experimentos, $np = n^o$ de puntos en cada experimento) fueron tratados utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.³⁵

Para la *etapa 1* se minimizó la función [12] para obtener así los valores definitivos de E_o y J de la pila REF // **S** / EV.

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

Los datos de la etapa 2: para el sistema H^+ -HC fueron analizados minimizando la función [13], mientras que para la etapa 2 del sistema H^+ - V^{3+} - C^- , fueron analizados minimizando las funciones [13] – [17], donde θ_C , θ_B , θ_{Bf} y θ_{Cf} son las funciones de formación [18] - [21].

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

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

$$U_4 = \sum (\theta_{Bf} - \theta_{Bf}^*)^2 \quad [15]$$

$$U_5 = \sum (\theta_{Cf} - \theta_{Cf}^*)^2 \quad [16]$$

$$U_6 = \sum (E - E^*)^2 \quad [17]$$

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

$$\theta_B = (\mathbf{H} - h) / \mathbf{B} \quad [18]$$

$$\theta_C = (\mathbf{H} - h) / \mathbf{C} \quad [19]$$

θ_B y θ_C son el n° medio de protones asociados por mol de metal y ligando, respectivamente.

Puesto que las sumas de mínimos cuadrados [13] - [17] se pueden considerar una función [20] de las constantes de estabilidad β_{pqr} , y de los posibles errores

$$U = U ((\beta_{pqr})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [20]$$

sistemáticos cometidos en la determinación de los parámetros E_0 y J de la ecuación [8] 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 podría encontrar el modelo $(p, q, r, \beta_{pq})_{nk}$ 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 [21], siendo n el número de puntos experimentales.

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{n - nk}} \quad [21]$$

Para el análisis de las funciones [18] y [19] se empleó el programa LETAGROP/FONDO.³⁵ Este programa se comenzó a desarrollar hace años en este laboratorio, para analizar sistemas con especies de poca capacidad coordinativa. Este análisis consiste en separar aquellas contribuciones de reacciones conocidas que ocurren en el sistema y que consumen o liberan protones, como es el caso de las reacciones ácido – base del ligando y las reacciones de hidrólisis del metal, considerando así solo la parte que interesa, que son las reacciones de formación de complejo bajo estudio.

6. RESULTADO Y DISCUSIÓN

6.1. Sistema H^+ - leucina (HC)

Las constantes de acidez del sistema H^+ - leucina fueron determinadas de acuerdo a las reacciones [11]. En La **figura 9** se muestra del lado izquierdo los datos de θ_c vs $(-\log h)$, representado por una línea continua de puntos donde representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo debajo de dichos puntos fue construida suponiendo el modelo y las constantes dadas en la **tabla 6**. Con los valores dados en la tabla fue construido del lado derecho el correspondiente diagrama de distribución C (mmol/L) vs $(-\log h)$ de las especies del sistema H^+ - leucina (KCl 3.0 M, 25 °C) representado por las líneas continuas de colores.

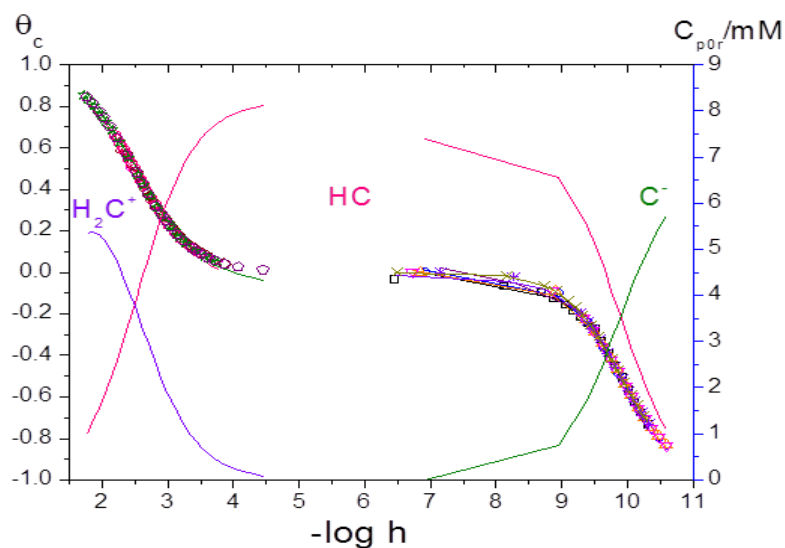


Figura 9. Datos θ_c (pH) del sistema H^+ - leucina y Diagrama de distribución C (mmol/L) (pH) de las especies del sistema H^+ - leucina (KCl 3.0 M, 25 °C)

Tabla 6. Constantes de acidez del sistema H^+ - leucina (KCl 3.0M, 25.0 (5) °C).

Especies	pK_a
H_2C^+	2.49(2)
HC	9.89(2)
$\sigma(\theta_c)$	0,0245 ₈

En la **figura 9**, en el estudio de los datos de θ_c vs $(-\log h)$, se observa un buen ajuste de los datos experimentales con el modelo teórico formado por las especies H_2C^+ , HC y C^- , lo cual viene reflejado en el valor de la dispersión $\sigma(\theta_c)$ y en los errores estimados ($\pm 3\sigma$) de los pK_a de la leucina. También se pudo notar una inflexión acentuada para $\theta_c = 0$, donde predomina la especie HC, así como dos tendencias para $\theta_c \sim 1$ y -1 , que corresponden, respectivamente, a la toma de un H^+ por la especie neutra HC para formar el catión H_2C^+ , el cual predomina a pH ácidos y la pérdida del mismo para formar el ión C^- , que predomina a pH básicos.

Para el gráfico del diagrama de distribución de especies estudiado del lado derecho de la **figura 9**. Se puede observar que la leucina en sus formas HC y como ión dipolar HC^\pm en equilibrio, predomina en el intervalo $2.5 \leq pH \leq 9.5$. El catión H_2C^+ es mayoritario a $pH \leq 2.5$ y la especie básica C^- domina a $pH > 9.5$.

La **tabla 7** reúne a modo comparativo los valores de los pKa obtenidos en este trabajo con los reportados en la bibliografía, se observa gran similitud entre ellos, las pequeñas diferencias pueden atribuirse a las escalas de actividad empleadas, o bien a los errores experimentales indeterminados o la naturaleza del reactivo empleado.

Tabla 7. Valores de pK_a de la leucina reportados en la bibliografía en diferentes medios iónicos a diferentes temperaturas, obtenidas empleando medidas de *emf* (H).²²

KCl / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
3.0 M / 25	2.78	9.95	23
3.0 M / 25	2.79	9,95	24
0.1 M / 25	2.32	9.96	25
0.1 M / 25	-	9.58	26
0.1 M / 35	1.85	9.09	27
0.2 M / 25	-	9.77	28
3.0 M / 25	2.49	9.89	Este trabajo

6.2. Sistema H^+ - VO_2^+ - leucina (HC)

Las constantes de formación del sistema H^+ - VO_2^+ - HC fueron determinadas de acuerdo a la reacción [12]. En la **figura 10** se presentan los datos experimentales en términos de θ_c ($-\log h$) para varias relaciones R . Como es usual, los puntos de la figura representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida suponiendo los valores de β_{pqr} dados la **tabla 8**.

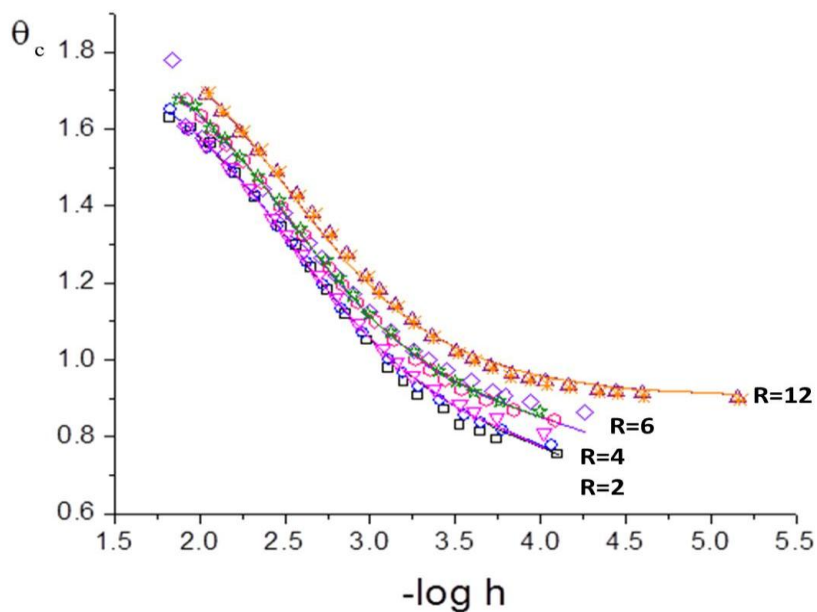
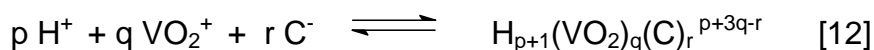


Figura 10. Datos $\theta_c(\log h)$ del sistema H^+ - VO_2^+ - leucina (HC) (KCl 3.0 M, 25.0(5) °C) para las relaciones $R = 2, 4, 6$ y 12.

Se observa que las curvas teóricas se ajustan bastante bien a los datos experimentales para valores de $R > 2$ y a medida que la relación ligando metal

aumenta, mejora el ajuste de los datos al modelo teórico de especies. Esto puede atribuirse a la presencia de los decavanadatos que comienzan a formarse a $\text{pH} > 3$, **figura 2**, que interfieren en la formación de los complejos de VO_2^+ -Leucina, por ser especies muy fuertes. El modelo de especies que mejor ajustó a los datos experimentales fue $[\text{HVO}_2\text{C}]^+$, $[\text{VO}_2\text{C}]$, $[\text{OHVO}_2\text{C}]^-$ y $[\text{VO}_2\text{C}_2]^-$, todas ellas predominantes en la zona ácida, en el intervalo $2 \leq \text{pH} \leq 4$.

Tabla 8. Valores de la constantes de equilibrio β_{Pqr} de los complejos (P, q, r) del sistema H^+ - VO_2^+ - HC obtenidas en KCl 3.0 M a 25 °C, según las reacciones [12].



Especies	pqr	Log β_{Pqr}^* de la forma $\text{H}_{p+1}(\text{VO}_2)_q(\text{C})_r^{p+3q-r}$	
$[\text{HVO}_2\text{C}]^+$	111	14.42(7)	14.5(9)
$[\text{VO}_2\text{C}]$	011	11.70(7)	11.6(1)
$[\text{OHVO}_2\text{C}]^-$	-111	7.1(<7.3)	Max 7.0
$[\text{VO}_2\text{C}_2]^-$	012	18.8(2)	19.1(1)
$s(\theta_c)$		0.0167 ₈	
$s(\theta_B)$			0.153 ₄

En la **tabla 8** se reúne los resultados obtenidos del análisis de los datos empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP. Se observa la minimización de las funciones reducidas θ_c , θ_B . Se observa que la menor dispersión se obtiene para θ_c como era de esperarse para los ligandos de este tipo con moderada capacidad coordinante que tienden a formar complejos moderadamente fuertes. Las constantes mostradas son prácticamente invariantes, excepto por la precisión con que son obtenidas

En La **figura 11**, se muestran los datos obtenidos minimizando La función θ_B ; los cuales tienen un comportamiento similar con respecto al ajuste La de los datos experimentales con El modelo teórico mostrados en La **figura 10**, observandose una gran separacion entre cada relacion ($R= 2,4,6,12$) a medida que la relación ligando metal aumenta.

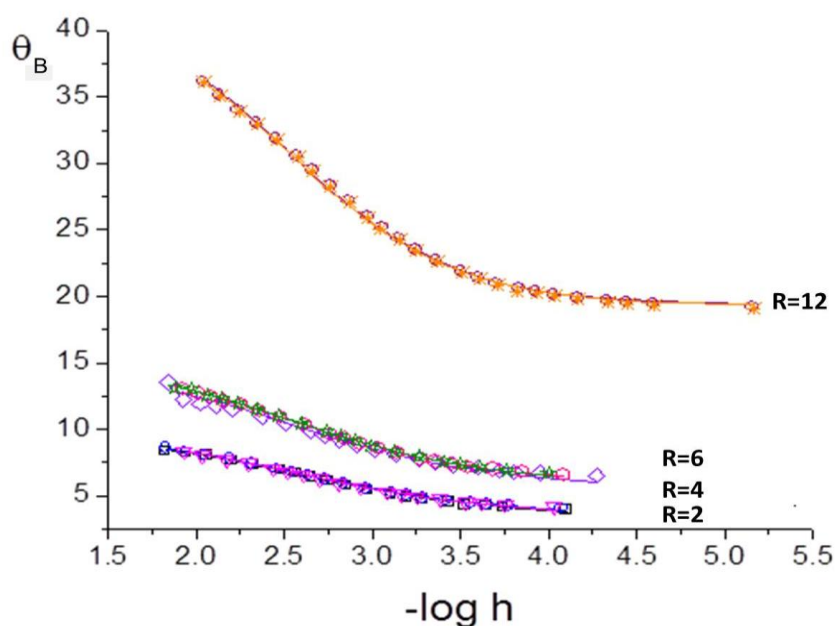


Figura 11. Datos $\theta_B(\log h)$ del sistema $H^+ - VO_2^+ -$ leucina (HC) (KCl 3.0 M, 25.0(5) °C) para las relaciones $R = 2, 4, 6$ y 12.

A partir de las constantes dadas en la **tabla 8**, fueron construidos los diagramas de distribución de especies del sistema $H^+ - VO_2^+ - HC$. Las **figuras 12, 13, 14 y 15**, muestran los resultados para cada relación R empleada.

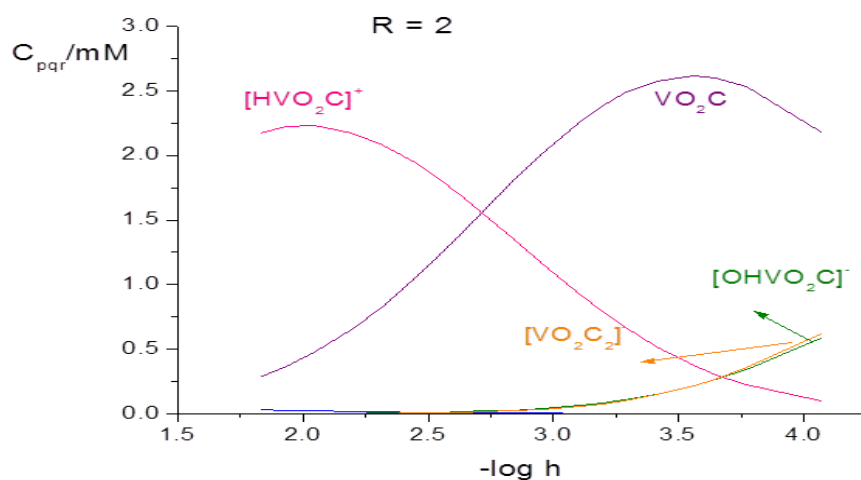


Figura 12. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - VO_2^+ - \text{leucina (HC)}$ (KCl 3.0 M, 25.0 (5) °C) para $R = 2$.

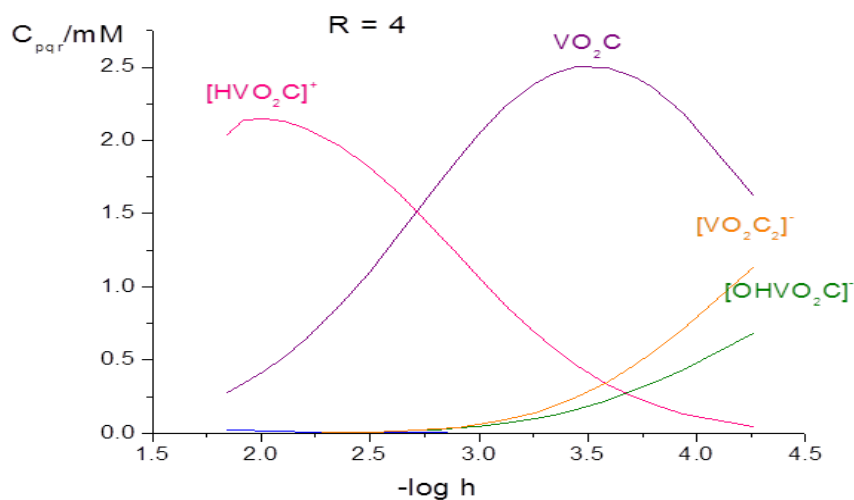


Figura 13. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - VO_2^+ - \text{leucina (HC)}$ (KCl 3.0 M, 25.0 (5) °C) para $R = 4$.

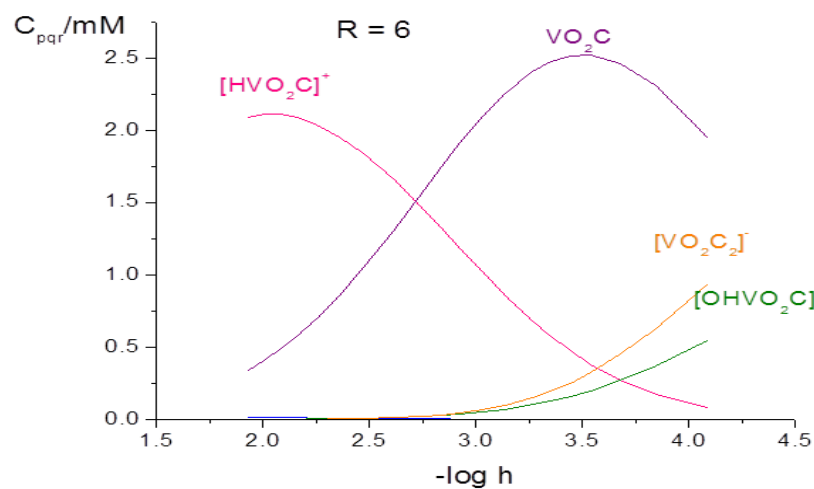


Figura 14. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - VO_2^+ - \text{leucina (HC)}$ (KCl 3.0 M, 25.0 (5) °C) para $R = 6$.

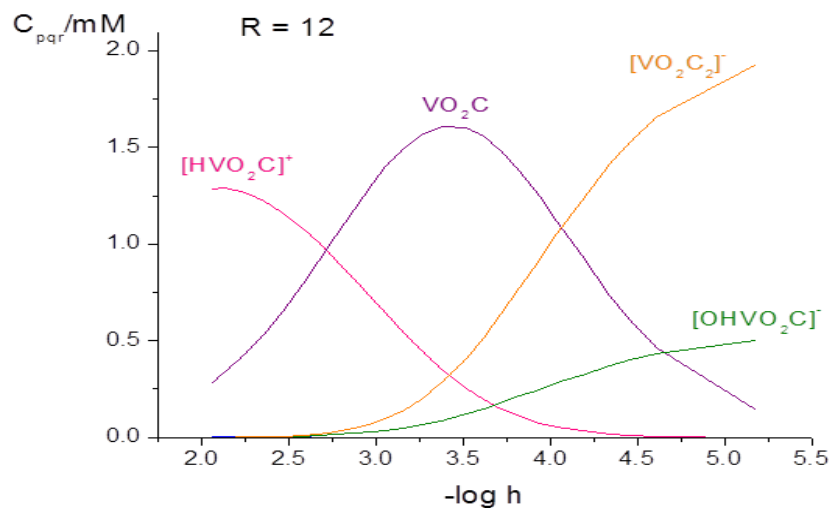


Figura 15. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - VO_2^+ - \text{leucina (HC)}$ (KCl 3.0 M, 25.0 (5) °C) para $R = 12$.

A través de la figura 12, 13, 14, y 15 donde está representado el diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - VO_2^+ - \text{leucina (HC)}$ (KCl 3.0 M, 25.0 (5) °C) para cada relación ($R = 2, 4, 6$ y 12) Se observa VO_2C predomina en el intervalo $3 \geq \text{pH} \geq 4.0$; el complejo $[HVO_2C]^+$ domina a $\text{pH} < 3$, mientras que la hidroxilo especie $[OHVO_2C]^-$ y el complejo $[VO_2C_2]^-$ lo hacen a $\text{pH} \geq 4$, observándose un aumento de su concentración a medida que crece la relación R .

En la figura 12, 13 y 14 se observa que el complejo más abundante es la especie (011) $[VO_2C]$, independientemente de la relación R empleada. Este complejo predomina a $\text{pH} \geq 3.0$. El complejo (111) $[HVO_2C]^+$ es abundante pero en menor proporción, predominante en el intervalo $2 \leq \text{pH} \leq 3.0$. Finalmente las especies menos ácidas son: el complejo (-111) $[OHVO_2C]^-$ y el complejo (012) $[VO_2C_2]^-$ las cuales son menos abundantes y predominan a $\text{pH} \geq 3.5$ observándose un aumento y una gran separación del complejo (012) $[VO_2C_2]^-$ a medida que aumenta la relación R .

En la figura 15 donde la relación es la más alta de las estudiadas se observa con gran claridad la distribución de cada especie del sistema $H^+ - VO_2^+ - \text{leucina (HC)}$ (KCl 3.0 M, 25.0 (5) °C). Donde el complejo más abundante en este caso es el (012) $[VO_2C_2]^-$, siendo este uno de los menos ácidos que predominan a $\text{pH} \geq 3.5$ esto se debe a la alta concentración del ligando.

En el Centro de Equilibrios en Solución, se desarrollaron unos proyectos donde se estudió la formación de los complejos entre V(III) y V(IV) con el aminoácido Leucina (Leu), realizado por los tesisistas Daniel Hernández²³ y Natalia Muñoz²⁴. A modo

comparativo, en la **tabla 9**, se presentan las constantes de acidez obtenidas por estos tesisista y las reportadas en este trabajo.

Tabla 9. Valores de pK_a de la leucina reportados en la bibliografía en diferentes medios iónicos a diferentes temperaturas.

Medio iónico / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	Método utilizado	Referencias
KCl 3.0 M / 25	2.78	9.95	<i>emf</i> (H)	23
KCl 3.0 M / 25	2.79	9.95	<i>emf</i> (H)	24
KCl 3.0 M / 25	2.49	9.89	<i>emf</i> (H)	Este trabajo

En la **tabla 9** se observa que las condiciones del medio iónico y el método utilizado en este trabajo fue el mismo reportado en el trabajo especial de grado de Daniel Hernandez²³ y Natalia muños²⁴, en cuanto a los valores de pK_a obtenido en este trabajo con los reportados en estos trabajos de grado se observa gran similitud entre ellos, las pequeñas diferencias pueden atribuirse a los errores experimentales indeterminados o a la naturaleza del reactivo empleado.

7. CONCLUSIONES

- Se determinaron las constantes de acidez del aminoácido leucina por medio de medidas de fuerza electromotriz $emf(H)$ empleando como medio iónico KCl 3,0M y a 25,0(5)^oc, obteniéndose como resultado los valores de $pK_{a1} = 2.49$ y $pK_{a2} = 9.89$.
- Mediante el estudio de la formación de complejos del sistema $H^+ - VO_2^+ -$ Leucina (HC) por medio de medidas de fuerza electromotriz $emf(H)$ en las condiciones de trabajo previamente establecidas (KCl 3.0, 25.0(5)^oc), se determinó la presencia de los siguientes complejos: $[HVO_2C]^+$, VO_2C , $[OHVO_2C]^-$, $[VO_2C_2]^-$, con las constantes de estabilidad; $(\log \beta_{pqr} = 14.42(7))$, $(\log \beta_{pqr} = 11.70(7))$, $(\log \beta_{pqr} = 7.1 < 7.3)$, $(\log \beta_{pqr} = 18.8(2))$ respectivamente.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFIA

1. F. Cotton, G. Wilkinson, Advances Inorganic Chemistry. 5th Ed., versión en castellano (1988).
2. Water Treatment Solution Lenntech. Página consultada: Abril 2010
<http://www.lenntech.es/periodica/elementos/v.htm>
3. Ch. Baes, R. Mesmer, The Hydrolysis of cations, Jhon Willey & Sons, Nueva York (1976), p. 199.
4. D. Richens, C. Chem, The Chemistry of Aqua Ions, Jhon Willey & Sons, Toronto (1976), p 235.
5. M.L. Araujo, *Contribución al Estudio de Complejos de Vanadio y Aminoácidos en solución acuosa*, Trabajo de ascenso a profesor Titular CES, UCV (2007).
6. D. Dyrssen y T. Sekine, *Acta Chem. Scand.*, 15, 399 (1961).
7. F. Brito y N. Ingri, *An. Fis. Quim.*, 56B, 165 (1959).
8. F. Rossotti y H. Rossotti: *Acta Chem. Scand.*, 10, 957 (1956).
9. F. Brito, *An. Fis. Quim.* (Madrid), 62B, 123 (1966).
10. N. Ingri y F. Brito, *Acta Chem. Scand*, 13, 1971-1996 (1959).
11. L. Pattersson, B. Hedman, I. Andersson y N. Ingri, *Chemica Scripta*, 22, 1254 (1983).
12. M.L. Araujo: *Termodinámica del vanadio(V) en solución*, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, UCV (1991).
13. A. Aksaralian, J. Lecuna y F. Brito. *An. Quim.*, 64, 343 (1968).
14. A. Zambrano, *Equilibrios de V(V) en solución. 5. Isopolivanadatos (0.4 < z < 0.6, NaCl 3.0 M, 25 °C)*. TEG. Facultad de Ciencias. UCV (1977).
15. L.G. Sillén, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 13, 146 (1959).

16. M. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometallates*, Springer-Verlag, Berlin (1983), p. 5.
17. D.L. Nelson, M.M. Cox., Lehninger, *Principles of Biochemistry*, 3rd ed, Worth Publishers (2000).
18. T.W.G Solomon, *Química Orgánica*. 1^a Edición. Limusa. Mexico (1988). pg. 1003-1007.
19. C. Lawrence. *Complejos de Vanadio (III) con los Aminoácidos Serina, Metionina y Treonina mediante Medidas de emf (H) (KCl 3.0 M, 25 °C)*. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (2004).
20. D. Marcano, L. Cortés, *Fundamentos de Química Orgánica*, (1998).
21. M. Pine, *Química Orgánica*, 4^a ed., McGraw-Hill, México (1988).
22. L. Petit, K. Owell, *Stability constants database, IUPAC and Academic Software*, Londres, (1999).
23. D. Hernández. *Estudio de los complejos de Vanadio (III) y el aminoácido Leucina*. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (2009).
24. N. Muñoz. *Estudio de los complejos de Vanadio (IV) y Leucina por medio de medidas de emf (H)*. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (2009).
25. Sovago I., Kiss T., Gergely A, *Pure & Appl.Chem.* 65,1029 (1993).
26. M Shoukry M., *J.Inorg.Biochem.* 48, 271 (1992).
27. Sekhon B., Singh P., Chopra S., *Indian J.Chem.* 9,485 (1971).

28. Kolvala D., Demertzis M., *Bull. Soc. Chim. Fr*, 1,558 (1986).
29. Perrin D., *J. Chem. Soc.*, 290 (1959).
30. L.G. Sillén. *Master Variables and Activity Scales*, en *Advances in Inorganic Chemistry series*, 65(3), 45(1967).
31. D. Richens y C. Chem., *The Chemistry of Aqua Ions*, John Willey & Sons, Toronto (1976), p. 235.
32. N. Ingri y F. Brito. *Acta Chem. Scand*, 13, 197 (1959).
33. G. Biederman, L.G. Sillén, *Arkiv. Kemi*. 5, p. 425 (1952).
34. Matos J., *Complejos de Vanadio (IV) y Aminoácidos. Sistema VO²⁺ - valina (KCl 3.0 m, 25 °C)*. TEG, Fac. de Ciencias UCV (2007).
35. L.G. Sillén y O. Warquist. *Arkiv. Kemi*, 31, 315 (1962).

9. APENDICES

Preparación de soluciones

Para la preparación se necesitó saber cuánto de KCl 3M se necesita para preparar 1Lts de solución. Se procedió a realizar los siguientes cálculos:

Pesos atómicos: K= 39,0983 g/mol

Cl = 35,4527 g/mol

Peso Molecular del KCl: (1x 39,0983 g/mol) + (1x 35,4527 g/mol) = 74,551 g/mol

$$M = \frac{\text{mol}}{\text{volumen (l)}}$$

$$\text{mol} = \frac{\text{gramos de KCl (g)}}{\text{PM de KCl } \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}$$

$$M = \frac{\text{gramos de KCl (g)}}{\text{PM de KCl} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) \times \text{volumen (l)}}$$

Entonces:

$$\text{gramos de KCl} = M \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right) \times \text{PM de KCl} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) \times \text{volumen (l)}$$

$$\text{gramos de KCl} = 3 \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right) \times 74,551 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) \times 1\text{l}$$

$$\text{gramos de KCl} = 223,653$$

Medio Iónico;

Para preparar 1 litro de solución de 3 M de KCl se peso 223,653 g de KCl y se aforo con agua tridestilada hasta completar el litro de solución.

Ácido Fuerte; 1 Lts de 3M de KCl / ácido (HCl)

Se tomó 100 ml de HCl 1.0 M y 223,653 g de KCl y se mezclaron en un balón de un litro aforándose con agua tridestilada.

Preparación de la solución de Vanadio (v):

Se preparó 250 ml de solución de vanadio (v) de concentración de 40 m M. Para la preparación de esta solución se calculó los gramos de vanadio necesario para dicha solución.

$$\text{gramos de } V_2O_5 = \frac{40 \times 10^{-3} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}}\right)}{1 \text{ (l)}} \times \frac{1 \text{ mol } V_2O_5}{2 \text{ mol } V_2} \times 250 \times 10^{-3} \times \frac{181,88 \text{ g}}{1 \text{ mol } V_2O_5} \times \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}}$$

$$\text{gramos de } V_2O_5 = \frac{1.8188}{2} = 0,9094$$

Preparación de la solución Metal – Ligando

Relación 1-2.

Calculo del Metal 5m M y Ligando 10 Mm.

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$V_1 = \frac{M_2 \times V_2}{M_1} = \frac{5 \text{ mM} \times 41 \text{ ml}}{40 \text{ mM}} = 5 \text{ ml de vanadio(v)}$$

Calculo del Ligando 10 m M.

$$\text{gramos de Leucina} = M \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right) \times \text{PM de Leucina} \times \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \times \text{volumen (l)}$$

$$\text{gramos de Leucina} = 10 \times 10^{-3} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right) \times 131,10876 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \times 45,8 \times 10^{-3} \text{l}$$

$$\text{gramos de Leucina} = 0.060047$$

De la misma manera se realizó para las siguientes relaciones (1-4), (1-6) y (1-12).

Etapa 1: Sistema H⁺ - leucina (HC)**Calibración del Eo**

Volumen del ácido = 4.98 ml

Volumen de KCl= 29.89 ml

Temperatura = 25.2 °C

Potencial Inicial = 298.6 mv

KOH (ml)	mv
0.00	298.6
1.00	293.6
2.00	287.6
3.00	278.0
3.50	272.4
4.00	264.2
4.50	252.4
4.60	250.0
4.70	246.7
4.80	242.6
4.90	236.8
5.00	231.4
5.10	225.5
5.20	216.2
5.30	197.9
5.40	150.6
5.50	78.0
5.60	47.5
5.70	28.1
5.80	-9.6

Titulación con Base

Potencial inicial = + 005.7 mv

Masa de Leucina= 0.0417 gr

KOH (ml)	mv
0.00	5.7
0.50	-116.3
1.00	-143.7
1.25	-151.7
1.50	-158.5
1.75	-166.2
2.00	-171.7
2.25	-179.0
2.50	-184.8
2.75	-191.1
3.00	-196.8
3.25	-202.9
3.50	-209.5
3.75	-216.1
4.00	-222.8
4.25	-228.1
4.50	-236.0
4.75	-242.6
5.00	-247.9
5.25	-253.4
5.75	-262.0
6.25	-269.3
6.75	-275.0
7.75	-283.4
8.75	-289.5
9.75	-294.7

Calibración del Eo

Volumen del ácido = 4.98 ml

Volumen de KCl= 29.89 ml

Temperatura = 25.2 °C

Potencial Inicial = 291.4 mv

KOH (ml)	mv
0.00	291.4
1.00	282.6
2.00	275.2
3.00	265.2
3.50	259.3
4.00	252.4
4.50	242.5
4.60	239.2
4.70	236.8
4.80	232.5
4.90	228.8
5.00	222.6
5.10	216.7
5.20	209.2
5.30	191.1
5.40	156.4
5.50	86.0
5.60	48.9
5.70	26.5
5.80	4.8
5.90	-40.7

Titulación con Ácido

Potencial Inicial= 011.4 mv

Masa de Leucina= 0.0419 gr

KOH (ml)	mv
0.00	-11.4
0.50	103.3
1.00	194.9
1.25	207.4
1.50	216.2
1.75	223.0
2.00	228.8
2.25	234.4
2.50	238.7
2.75	243.6
3.25	250.5
3.75	256.4
4.25	262.4
5.00	268.7
5.75	274.4
6.75	280.4
8.00	286.8
10.00	298.1

Etapa 2: Sistema H^+ - VO_2^+ - leucina (HC)

Relación 1-2

Calibración del Eo

Volumen del ácido = 4.98 ml

Volumen de KCl= 39.84 ml

Temperatura = 25.2 °C

Potencial Inicial = 291.4 mv

KOH (ml)	mv
0.00	280.2
1.00	267.7
2.00	260.3
3.00	251.8
3.50	245.9
4.00	237.4
4.50	225.9
4.60	223.7
4.70	219.0
4.80	215.1
4.90	210.1
5.00	204.6
5.10	196.3
5.20	185.6
5.30	171.9
5.40	135.6
5.50	60.5
5.60	36.2
5.70	15.2
5.80	-3.5

Relación 1-2**Titulación con Ácido**

Masa de Leucina= 0.0667 gr

Volumen del metal = 4.98 ml

Volumen del ácido= 2.00 ml

HCl (ml)	mv
0.00	153.3
0.50	175.5
0.70	180.5
1.00	185.6
1.50	195.8
2.00	203.5
2.50	209.3
3.00	214.1
4.00	223.4
5.00	230.5
6.00	237.6
7.00	243.7
8.00	249.3
9.00	254.1
10.50	260.2
12.00	265.6
14.00	271.6
16.00	276.5
18.00	280.9
21.00	285.7
25.00	291.1
29.00	294.6
34.00	298.9

Relación 1-4**Calibración de Eo**

Volumen del ácido = 4.98 ml

Volumen de KCl= 39.84 ml

Temperatura = 25.2 °C

Potencial Inicial = 291.4 mv

KOH (ml)	mv
0.00	286.1
1.00	271.8
2.00	265.2
3.00	255.7
3.50	250.3
4.00	242.2
4.50	231.1
4.60	227.6
4.70	225.6
4.80	221.7
4.90	218.2
5.00	212.6
5.10	208.1
5.20	196.6
5.30	188.4
5.40	165.3
5.50	121.9
5.60	60.8
5.70	34.9
5.80	14.2
5.90	-6.1

Relación 1-4**Titulación con Ácido**

Masa de Leucina= 0.1348 gr

Volumen del metal = 4.98 ml

Volumen del ácido= 2.00 ml

HCl (ml)	mv
0.00	150.5
0.50	171.8
0.75	177.4
1.00	184.6
1.50	190.0
2.00	199.1
2.50	204.0
3.00	209.6
4.00	217.2
5.00	224.4
6.00	230.9
7.00	236.5
8.00	241.5
9.00	246.6
11.00	255.8
13.00	263.1
16.00	271.6
19.00	278.7
23.00	286.1
29.00	293.6
35.00	299.3

Relación 1-6**Calibración de Eo**

Volumen del ácido = 4.98 ml

Volumen de KCl= 39.84 ml

Temperatura = 25.2 °C

Potencial Inicial = 276.2 mv

KOH (ml)	mv
0.00	276.2
1.00	269.1
2.00	261.8
3.00	252.2
3.50	245.8
4.00	236.8
4.50	223.8
4.60	220.9
4.70	217.9
4.80	211.0
4.90	206.1
5.00	197.4
5.10	188.5
5.20	167.5
5.30	125.9
5.40	68.5
5.50	30.9
5.60	5.9
5.70	-50.1
5.80	-134.9

Relación 1-6**Titulación con Ácido**

Masa de Leucina= 0.2000 gr

Volumen del metal = 4.98 ml

Volumen del ácido= 2.00 ml

HCl (ml)	mv
0.00	137.6
0.50	156.7
0.75	165.3
1.00	169.9
1.50	177.3
2.00	185.6
2.50	191.8
3.00	197.2
4.00	205.1
5.00	212.4
6.00	218.3
7.00	223.8
8.00	229.0
9.00	233.9
11.00	242.2
13.00	250.2
16.00	260.3
18.00	266.1
20.00	271.4
23.00	277.4
29.00	282.4
34.00	289.2
38.00	293.4

Relación 1-12**Calibración de Eo**

Volumen del ácido = 4.98 ml

Volumen de KCl= 59.76 ml

Temperatura = 25.2 °C

Potencial Inicial = 286.0 mv

KOH (ml)	mv
0.00	286.0
0.25	285.2
0.50	283.9
0.75	282.8
1.00	281.5
1.50	278.4
2.00	274.7
2.50	270.8
3.00	265.6
3.50	260.3
4.00	251.8
4.50	242.3
4.75	234.6
5.00	224.8
5.25	208.5
5.38	197.0
5.50	164.1
5.62	111.7
5.75	75.9
5.82	49.5
6.00	35.9
6.25	0.6
6.50	-100.9

Relación 1-12**Titulación con Ácido**

Masa de Leucina= 0.5634 gr

Volumen del metal = 4.98 ml

Volumen del ácido= 2.00 ml

HCl (ml)	mv
0.00	107.6
0.50	140.8
0.75	149.9
1.00	156.4
1.50	166.4
2.00	174.4
2.50	180.4
3.00	186.1
4.00	193.5
5.00	199.7
6.00	205.4
8.00	213.8
10.00	220.7
12.00	226.6
14.00	232.1
16.00	237.0
19.00	243.6
22.00	249.7
25.00	255.7
28.00	261.2
32.00	268.2
36.00	274.9
40.00	281.4

Nota: todas las medidas se realizaron por triplicado, aquí se expresa un ejemplo de cada medición.

Sistema H⁺ + Leucina (HC)

Etapa 1: Cálculos necesarios en LETAGROP para la obtención de los valores reales de Eo y J.

$$[\text{ácido}] = 0,1141 \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right) \quad [\text{base}] = 0,0921 \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)$$

$$H_s = \frac{\text{mol de ácido}}{\text{volumen total (l)}}$$

$$H_s = \frac{M_{\text{de ácido}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right) \times V_{\text{de ácido}} (\text{l})}{\text{volumen total} (\text{l})}$$

$$\text{volumen total} = V_{\text{de ácido}} + V_{\text{de KCl}}$$

$$\text{volumen total} = 4,98 \text{ml} + 29,89 \text{ml} = 34,69 \text{ml}$$

$$H_s = \frac{0,1141 \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right) \times 4,98 \times 10^{-3} \text{l}}{34,69 \times 10^{-3} \text{l}} = 0,016295 \left(\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right)$$

Etapa 2: Cálculos necesarios en LETAGROP para la obtención de los valores de pKa del ligando (Leucina).

$$Hs = \frac{\text{mol de ácido} - \text{mol de base}}{\text{volumen total (l)}}$$

$$Hs = \frac{(Mde \text{ ácido}(\text{mol/l}) \times Vde \text{ ácido}(l)) \times (Mde \text{ base}(\text{mol/l}) \times V \text{ de base}(l))}{\text{volumen total}(l)}$$

$$\text{volumen total} = Vde \text{ ácido} + Vde \text{ base} + VdeKCl + Vde \text{ alicuota de acido}$$

$$\text{volumen total} = 4,98ml + 5,80ml + 29,89ml + 3,00ml$$

$$\text{volumen total} = 45,65ml$$

$$Hs = \frac{(0,1141(\text{mol/l}) \times 4,98 \times 10^{-3}(l)) \times (0,0921(\text{mol/l}) \times 5,80 \times 10^{-3}(l))}{45,65 \times 10^{-3}(l)}$$

$$Hs = 7,404 \times 10^{-3}(\text{mol/l})$$

$$[\text{Ligando}] = \frac{\text{mol de Ligando}}{\text{volumen total (l)}}$$

$$[\text{Ligando}] = \frac{\text{gramos de leucina}(g)}{PM \text{ de la leucina}(\text{g/mol}) \times \text{volumen total (l)}}$$

$$[Ligando] = \frac{0,0422g}{131,10876 \left(\frac{g}{mol}\right) \times 45,65 \times 10^{-3}(l)}$$

$$[Ligando] = 7,0508 \times 10^{-3} \left(\frac{mol}{l}\right)$$

Sistema $H^+ VO_2^+$ Leucina (HC)

Etapa 3: Calculo para el análisis de los complejos necesarios empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP.

Relación 1-2;

$$[\text{ácido}] = 0,1141 \left(\frac{mol}{l}\right) \quad [base] = 0,0921 \left(\frac{mol}{l}\right)$$

$$H_s = H_i + [Ligando] - 2 \times [vanadio(v)]$$

$$H_i = \frac{\text{mol de ácido} - \text{mol de base}}{\text{volumen total (l)}}$$

$$H_i = \frac{\left(Mde \text{ ácido} \left(\frac{mol}{l}\right) \times Vde \text{ ácido}(l)\right) - \left(Mde \text{ base} \left(\frac{mol}{l}\right) \times V \text{ de base}(l)\right)}{\text{volumen total}(l)}$$

$$\text{volumen total} = \text{Vde ácido} + \text{Vde base} + \text{VdeKCl} + \text{Vde vanadio(v)}$$

$$\text{volumen total} = 6,99\text{ml} + 5,90\text{ml} + 39,84\text{ml} + 4,98\text{ml}$$

$$\text{volumen total} = 57,71\text{ml}$$

$$H_i = \frac{(0,1141(\text{mol/l}) \times 6,99 \times 10^{-3}(\text{l})) + (0,0921(\text{mol/l}) \times 5,90 \times 10^{-3}(\text{l}))}{57,71 \times 10^{-3}(\text{l})}$$

$$H_i = 4,4013 \times 10^{-3}(\text{mol/l})$$

$$[\text{Ligando}] = \frac{\text{mol de Ligando}}{\text{volumen total (l)}}$$

$$[\text{Ligando}] = \frac{\text{gramos de leucina(g)}}{\text{PM de la leucina}(\frac{\text{g}}{\text{mol}}) \times \text{volumen total (l)}}$$

$$[\text{Ligando}] = \frac{0,0667\text{g}}{131,10876(\frac{\text{g}}{\text{mol}}) \times 57,71 \times 10^{-3}(\text{l})}$$

$$[\text{Ligando}] = 8,8154 \times 10^{-3}(\text{mol/l})$$

$$[\text{Vanadio(v)}] = \frac{\text{mol de Vanadio(v)}}{\text{volumen total (l)}}$$

$$[\text{Vanadio}(v)] = \frac{\text{Mde Vanadio}(v) \left(\frac{\text{mol}}{l}\right) \times \text{Vde Vanadio}(v)(l)}{\text{volumen total } (l)}$$

$$[\text{Vanadio}(v)] = \frac{0,0403911 \left(\frac{\text{mol}}{l}\right) \times 4,98 \times 10^{-3}(v)(l)}{57,71 \times 10^{-3} (l)}$$

$$[\text{Vanadio}(v)] = 3,4855 \times 10^{-3} \left(\frac{\text{mol}}{l}\right)$$

$$Hs = Hi + [\text{Ligando}] - 2 \times [\text{vanadio}(v)]$$

$$Hs = 4,4013 \times 10^{-3} \left(\frac{\text{mol}}{l}\right) + 8,8154 \times 10^{-3} \left(\frac{\text{mol}}{l}\right) - 2 \times 3,4855 \times 10^{-3} \left(\frac{\text{mol}}{l}\right)$$

$$Hs = 6,2457 \times 10^{-3} \left(\frac{\text{mol}}{l}\right)$$