

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



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIOS DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS TERNARIOS ENTRE EL SISTEMA VANADIO (III) –CISTEÌNA Y LOS AMINOÁCIDOS HISTIDINA, ÀCIDO ASPÁRTICO Y ÀCIDO GLUTÀMICO MEDIANTE MEDIDAS DE EMF (H) EN KCl 3,0M A 25°C.

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Br. Yendry Y. Martínez P., para
optar al título de Licenciado en Química

Caracas, Mayo de 2011.

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

ESTUDIOS DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS TERNARIOS ENTRE EL SISTEMA VANADIO (III) – CISTEÌNA Y LOS AMINOÁCIDOS HISTIDINA, ÀCIDO ASPÁRTICO Y ÀCIDO GLUTÀMICO MEDIANTE MEDIDAS DE EMF (H) EN KCl 3,0M A 25°C.

Presentado por la Br. Yendry Y. Martínez P. C.I, 18.132.297, 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. Vito Lubes
(Tutor)

Dra. Soraya Taboada
(Jurado)

Dra. Marisol Ortega
(Jurado)

Drs. Mary Lorena Araujo Freschi y Vito Lubes, Profesores e Investigadores Titular y Asociado de la Universidad Central de Venezuela (UCV) y Universidad Simón Bolívar (USB).

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

ESTUDIOS DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS TERNARIOS ENTRE EL SISTEMA VANADIO (III) – CISTEÌNA Y LOS AMINOÁCIDOS HISTIDINA, ÀCIDO ASPÁRTICO Y ÀCIDO GLUTÀMICO MEDIANTE MEDIDAS DE EMF (H) EN KCl 3,0M A 25°C.

Que presenta la Br. Yendry Y. Martínez P., C.I.18.132.297, ha sido revisado y por ello autorizamos su presentación.

Caracas, Mayo 2011

Dra. Mary Lorena Araujo Freschi
(Directora)

Dr. Vito Lubes
(Director)

AGRADECIMIENTOS

Primeramente a Dios por acompañarme en todo momento y por guiar el camino para la culminación de tan importante meta...

A la ilustre Universidad Central de Venezuela por abrirme sus puertas y otorgarme todas las oportunidades así como recursos para mi formación académica y personal...

A mi madre por su infinito amor, paciencia y apoyo en todo momento....Por estar siempre a mi lado....A ti este título.....

A mis tías, hermanos y primos por estar siempre pendientes....

A Petra Vargas... por su ayuda, apoyo incondicional y buenos consejos....Gran parte de este triunfo es gracias a ti....

A mis tutores profesores Mary Lorena Araujo y Vito Lubes por darme la oportunidad de formar parte de su equipo en el desarrollo de este trabajo especial de grado... por dirigir la parte final de mi carrera...¡¡¡¡Mil gracias!!!!

Al jurado calificador profesores Marisol Ortega y Soraya Taboada...por la atención brindada...por todas las correcciones y consejos dados que ayudaron finalmente a moldear este proyecto....

A todos aquellos profesores que han dado lo mejor de sí mismos, aportando los conocimientos necesarios durante este largo proceso de aprendizaje....

A mis amigos de la uni....por su buen sentido del compartir...por todos aquellos buenos y malos momentos a lo largo de la carrera...Siempre les recordaré....¡¡¡¡Mucho éxito muchacho!!!

A todas aquellas personas que de alguna u otra manera han intervenido durante la realización de mi carrera....

RESUMEN

Se estudió la formación de complejos ternarios entre el sistema vanadio (III)-cisteína y los aminoácidos: ácido aspártico, ácido glutámico e histidina en medio acuoso, a 25°C y utilizando KCl 3,0M como medio iónico, con la finalidad de conocer las diferentes especies que coexisten en el equilibrio a las distintas relaciones molares.

El análisis de los datos experimentales de cada sistema se realizó mediante el programa de mínimos cuadrados LETAGROP y LETAGROP/FONDO obteniéndose los siguientes valores de pK_a para los ligandos y las constantes de estabilidad $\log \beta$ de los complejos según las siguientes reacciones generales:

Tabla a. Valores de $\log \beta_{por}$, para el sistema H^+ - ácido aspártico, en KCl 3,0 M a 25°C.

| REACCIÓN | $\log \beta$ |
|---|--------------|
| $H_2C + H^+ \rightleftharpoons H_3C^+$ | 2,60(4) |
| $H_2C \rightleftharpoons HC^- + H^+$ | -4,08(2) |
| $H_2C \rightleftharpoons C^{2-} + 2H^+$ | -13,86(3) |
| Dispersion (σ) | 0,022 |

Tabla b. Valores de $\log \beta_{p0r}$, para el sistema H^+ - ácido glutámico, en KCl 3,0 M a 25°C.

| REACCIÓN | $\log \beta$ |
|---|--------------|
| $H_2C + H^+ \rightleftharpoons H_3C^+$ | 2,72(4) |
| $H_2C \rightleftharpoons HC^- + H^+$ | -4,58(2) |
| $H_2C \rightleftharpoons C^{2-} + 2H^+$ | -14,23(3) |
| Dispersion (σ) | 0,028 |

Tabla c. Valores de $\log \beta_{p0r}$, para el sistema H^+ - cisteína, en KCl 3,0 M a 25°C.

| REACCIÓN | $\log \beta$ |
|---|--------------|
| $H_2C + H^+ \rightleftharpoons H_3C^+$ | 2,56(4) |
| $H_2C \rightleftharpoons HC^- + H^+$ | -8,22(3) |
| $H_2C \rightleftharpoons C^{2-} + 2H^+$ | -17,94(4) |
| Dispersion (σ) | 0,024 |

Tabla d. Valores de $\log \beta_{p0r}$, para el sistema H^+ - histidina, en KCl 3,0 M a 25°C.

| REACCIÓN | $\log \beta$ |
|--|--------------|
| $HC + H^+ \rightleftharpoons H_2C^+$ | 6,67(4) |
| $HC + 2H^+ \rightleftharpoons H_3C^{+2}$ | 9,32(7) |
| $HC \rightleftharpoons C^- + H^+$ | -9,40(5) |
| Dispersion (σ) | 0,035 |

Tabla e. Valores de $\log \beta_{pqrs}$, para el sistema ternario V(III)-cisteína- ácido aspártico estudiados en KCl 3,0M como medio iónico a 25 °C.

| Reacción | $\log \beta_{pqrs}$ Z_B | $\log \beta_{pqrs}$ Z_C | $\log \beta_{pqrs}$ $Z_{B \text{ fondo}}$ | $\log \beta_{pqrs}$ $Z_{C \text{ fondo}}$ |
|--|------------------------------|------------------------------|--|--|
| $V^{3+} + H_2Cis + H_2Asp \rightleftharpoons [V(H_2Cis)(HAsp)]^{2+} + H^+$ | 14,41(9) | 14,43(9) | 14,40(9) | 14,41(9) |
| $V^{3+} + H_2Cis + H_2Asp \rightleftharpoons [V(Hcis)(Hasp)]^+ + 2H^+$ | 11,7(2) | 11,6(2) | 11,7(2) | 11,6(2) |
| $V^{3+} + H_2Cis + H_2Asp \rightleftharpoons [V(Hcis)(Asp)] + 3H^+$ | 9,03(8) | 9,04(9) | 9,03(8) | 9,06(9) |
| $V^{3+} + H_2Cis + H_2Asp \rightleftharpoons [V(Cis)(Asp)]^- + 4H^+$ | 5,1(1) | 5,2(1) | 5,1(1) | 5,2(2) |
| $V^{3+} + H_2Cis + H_2Asp \rightleftharpoons [V(Cis)(Asp)(OH)]^{2-} + 5 H^+$ | 0,7(1) | 0,9(1) | 0,7(1) | 0,9(1) |
| Dispersión (σ) | 0,094 | 0,059 | 0,094 | 0,068 |

Tabla f. Valores de $\log \beta_{pqrs}$, para el sistema ternario V (III)-cisteína –ácido glutámico estudiados en KCl 3,0M a 25 °C.

| Reacción | $\log \beta_{pqrs}$ Z_B | $\log \beta_{pqrs}$ Z_C |
|--|------------------------------|------------------------------|
| $V^{3+} + H_2Cis + H_2Glu \rightleftharpoons [V(H_2Cis)(HGlu)]^{2+} + H^+$ | 14,55(6) | 14,59(6) |
| $V^{3+} + H_2Cis + H_2Glu \rightleftharpoons [V(HCis)(HGlu)]^+ + 2H^+$ | 11,79(8) | 11,78(9) |
| $V^{3+} + H_2Cis + H_2Glu \rightleftharpoons [V(Cis)(HGlu)] + 3H^+$ | 8,49(6) | 8,58(6) |
| $V^{3+} + H_2Cis + H_2Glu \rightleftharpoons [V(Cis)(HGlu)(OH)]^- + 4H^+$ | 3,96(7) | 4,11(7) |
| Dispersión (σ) | 0,090 | 0,058 |

Tabla g. Valores de $\log \beta_{pqrs}$, para el sistema ternario V (III)-cisteína -histidina estudiados en KCl 3,0M a 25 °C.

| Reacción | $\log \beta_{pqrs}$ Z_B | $\log \beta_{pqrs}$ Z_C | $\log \beta_{pqrs}$ Z_B fondo | $\log \beta_{pqrs}$ Z_C fondo |
|--|------------------------------|------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| $V^{3+} + H_2Cis + HHis \rightleftharpoons [V(HCis)(HHis)]^{2+} + H^+$ | 17,87(7) | 17,93(6) | 17,87(7) | 17,88(7) |
| $V^{3+} + H_2Cis + HHis \rightleftharpoons [V(HCis)(His)]^+ + 2H^+$ | 14,44(5) | 14,39(5) | 14,44(5) | 14,39(6) |
| $V^{3+} + H_2Cis + HHis \rightleftharpoons [V(Cis)(His)] + 3H^+$ | 9,87(8) | 9,88(7) | 9,88(8) | 9,86(8) |
| $V^{3+} + H_2Cis + HHis \rightleftharpoons [V(Cis)(His)(OH)]^- + 4H^+$ | 5,05(6) | 5,03(5) | 5,05(6) | 5,04(6) |
| Dispersión (σ) | 0,090 | 0,055 | 0,089 | 0,061 |

INDICE

| | |
|---|----|
| INDICE DE FIGURAS | 11 |
| INDICE DE TABLAS | 13 |
| SIMBOLOGIA | 15 |
| 1. INTRODUCCIÓN | 16 |
| 1.1.Generalidades del vanadio..... | 16 |
| 1.2. Química del vanadio (III)..... | 20 |
| 1.3. Química de los ligandos..... | 22 |
| 1.3.1.Los aminoácidos..... | 22 |
| 1.3.2.Clasificación de los aminoácidos..... | 25 |
| 1.3.2.1.Cisteína..... | 27 |
| 1.3.2.2. Acido aspártico..... | 29 |
| 1.3.2.3. Acido glutámico..... | 32 |
| 1.3.2.4. Histídina..... | 34 |
| 1.4. Complejos de vanadio (III) con aminoácidos..... | 35 |
| 1.4.1.Complejos de vanadio (III)-Cisteína..... | 36 |
| 1.4.2.Complejos de vanadio (III)-ácido aspártico y ácido glutámico..... | 36 |
| 1.4.3.Complejos de vanadio (III)-Histídina..... | 37 |
| 1.4.4. Complejos de vanadio (III)- ácido dipicolinato..... | 37 |
| 1.5. Complejos ternarios de vanadio (III)..... | 38 |
| 1.5.1.Complejos ternarios de vanadio (III)-cisteína y pequeños bioligandos..... | 38 |
| 1.5.2. Complejos ternarios de vanadio (III)-ácido picolínico..... | 38 |
| 2. FUNDAMENTO TEÓRICO | 40 |
| 2.1. Ley de acción de masas..... | 40 |
| 2.2. Escala de actividades y constantes de estabilidad..... | 40 |
| 2.3.Medidas de $emf(H)$ | 44 |
| 3.OBJETIVOS | 46 |
| 3.1. Objetivo general..... | 46 |
| 3.2. Objetivos específicos..... | 46 |
| 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL | 47 |
| 4.1. Reactivos y disoluciones..... | 47 |
| 4.2. Preparación y análisis de las soluciones..... | 48 |
| 4.3. Instrumentos de medida..... | 48 |

| | |
|---|-----------|
| 4.4. Procedimiento de medida..... | 49 |
| 4.5. Análisis de los datos..... | 50 |
| 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 52 |
| 5.1. Determinación de los parámetros E_o y J | 52 |
| 5.2. Sistema H^+ -cisteína, H^+ -ácido aspártico, H^+ -ácido glutámico y H^+ -histidina..... | 53 |
| 5.2.1. Sistema H^+ -ácido aspártico..... | 54 |
| 5.2.2. Sistema H^+ -ácido glutámico..... | 57 |
| 5.2.3. Sistema H^+ -cisteína..... | 60 |
| 5.2.4. Sistema H^+ - histidina..... | 63 |
| 5.3. Complejos ternarios, $V(III)$ -cisteína-acido aspártico, $V(III)$ -cisteína-acido glutámico y $V(III)$ -cisteína-histidina..... | 67 |
| 5.3.1. Sistema $V(III)$ – cisteína – ácido aspártico..... | 67 |
| 5.3.2. Sistema $V(III)$ - cisteína- ácido glutámico..... | 72 |
| 5.3.3. Sistemas $V(III)$ - cisteína – histidina..... | 76 |
| 6. CONCLUSIONES..... | 83 |
| 7. BIBLIOGRAFIA..... | 84 |
| 8. ANEXOS..... | 92 |

INDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Minerales del vanadio..... | 17 |
| Figura 2. Bandas de absorción del vanadio (III). | 21 |
| Figura 3. Estructura general de los aminoácidos. | 22 |
| Figura 4. Estructura de la cisteína..... | 27 |
| Figura 5. Estructura del ácido aspártico..... | 29 |
| Figura 6. Estructura del ácido glutámico..... | 32 |
| Figura 7. Estructura de la histidina..... | 34 |
| Figura 8. Montaje del sistemas de medidas de <i>emf</i> (H)..... | 49 |
| Figura 9. Datos de Z_C en función del (pH) del sistema H^+ -ácido aspártico en KCl 3,0M a 25°C..... | 55 |
| Figura 10. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -ácido aspártico en KCl 3,0M a 25°C..... | 56 |
| Figura 11. Equilibrio ácido base del zwitterion..... | 56 |
| Figura 12. Datos de Z_C en función del (pH) del sistema H^+ -ácido glutámico en KCl 3,0M a 25°C..... | 58 |
| Figura 13. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -ácido glutámico en KCl 3,0M a 25°C..... | 59 |
| Figura 14. Datos de Z_C en función del (pH) del sistema H^+ -cisteína en KCl 3,0M a 25°C..... | 61 |
| Figura 15. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -cisteína en KCl 3,0M a 25°C..... | 62 |
| Figura 16. Equilibrio del zwitterion H_2C de la cisteína..... | 62 |
| Figura 17. Datos de Z_C en función del (pH) del sistema H^+ -histidina en KCl 3,0M a 25°C..... | 64 |
| Figura 18. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -histidina en KCl 3,0M a 25°C..... | 65 |
| Figura 19. Datos de Z_B en función del (pH) para el sistema V (III)-cisteína –ácido aspártico, obtenidos en KCl 3,0 M a 25°C..... | 69 |
| Figura 20. Datos de Z_C en función del (pH) para el sistema V (III)-cisteína –ácido aspártico, obtenidos en KCl 3,0 M a 25°C | 69 |
| Figura 21. Datos de Z_{Bf} en función del (pH) para el sistema V (III)-cisteína –ácido aspártico, obtenidos en KCl 3,0 M a 25°C | 70 |
| Figura 22. Datos de Z_{Cf} fondo en función del (pH) para el sistema V (III)-cisteína –ácido aspártico..... | 70 |

| | |
|--|----|
| Figura23. Diagrama de distribución de especies del sistemas V (III)-cisteína-acido aspártico B=2mM, R= (1:1:1) | 71 |
| Figura24. Diagrama de distribución de especies del sistemas V (III)-cisteína-acido aspártico, B=2mM, R= (1:1:2) | 71 |
| Figura25. Diagrama de distribución de especies del sistemas V (III)-cisteína-acido aspártico, B=2mM, R= (1:2:1) | 72 |
| Figura 26. Datos de Z_B en función del (pH) para el sistema V (III)-cisteína –acido glutámico, obtenidos en KCl 3,0 M a 25°C | 74 |
| Figura 27. Datos de Z_C en función del (pH) para el sistema V (III)-cisteína –acido glutámico, obtenidos en KCl 3,0 M a 25°C | 74 |
| Figura28. Diagrama de distribución de especies del sistemas V (III)-cisteína-acido glutámico B=2mM, R= (1:1:1) | 75 |
| Figura29. Diagrama de distribución de especies del sistemas V (III)-cisteína-acido glutámico B=2mM, R= (1:1:2) | 75 |
| Figura30. Diagrama de distribución de especies del sistemas V (III)-cisteína-acido glutámico B=2mM, R= (1:2:1) | 76 |
| Figura31. Datos de Z_B en función del (pH) para el sistema V (III)-cisteína –histidina, obtenidos en KCl 3,0 M a 25°C | 78 |
| Figura32. Datos de Z_C en función del (pH) para el sistema V (III)-cisteína –histidina, obtenidos en KCl 3,0 M a 25°C | 78 |
| Figura33. Datos de Z_{Bf} fondo en función del (pH) para el sistema V (III)-cisteína–histidina, obtenidos en KCl 3,0 M a 25°C | 79 |
| Figura34. Datos de Z_c fondo en función del (pH) para el sistema V (III)-cisteína–histidina..... | 79 |
| Figura35. Diagrama de distribución de especies del sistemas V (III)-cisteína-histidina B=2mM, R= (1:1:1) | 80 |
| Figura36. Diagrama de distribución de especies del sistemas V (III)-cisteína-histidina B=2mM, R= (1:1:2) | 80 |
| Figura37. Diagrama de distribución de especies del sistemas V (III)-cisteína-histidina B=2mM, R= (1:2:1) | 81 |

INDICE DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla1. Características de los estados de oxidación del vanadio en disolución acuosa..... | 18 |
| Tabla2. Número de coordinación y geometría de los complejos de vanadio (III)..... | 22 |
| Tabla3. Estructura de los 20 aminoácidos..... | 24 |
| Tabla4. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para la cisteína..... | 29 |
| Tabla5. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el ácido aspártico..... | 31 |
| Tabla6. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el ácido glutámico..... | 33 |
| Tabla7. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para la histidina..... | 35 |
| Tabla8. Reactivos y solventes a emplear en los experimentos..... | 47 |
| Tabla9. Valores de $\log \beta_{p0r}$, para el sistema H^+ - ácido aspártico, en KCl 3,0 M a 25°C..... | 54 |
| Tabla 10. Constantes de acidez para el sistema H^+ -ácido aspártico, reportadas en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo en KCl 3,0 M a 25°C..... | 57 |
| Tabla 11. Valores de $\log \beta_{p0r}$, para el sistema H^+ - ácido glutámico, en KCl 3,0 M a 25°C..... | 57 |
| Tabla 12. Constantes de acidez para el sistema H^+ -ácido glutámico, reportadas en la bibliografía, y los obtenidos en este trabajo en KCl 3,0 M a 25°C | 59 |
| Tabla13. Valores de $\log \beta_{p0r}$, para el sistema H^+ - cisteína, en KCl 3,0 M a 25°C..... | 60 |
| Tabla14. Constantes de acidez para el sistema H^+ -cisteína, reportadas en la bibliografía, y los obtenidos en este trabajo bajo las mismas condiciones..... | 63 |
| Tabla15. Valores de $\log \beta_{p0r}$, para el sistema H^+ -histidina, en KCl 3,0 M a 25°C..... | 64 |
| Tabla 16. Valores de pK_a para el sistema H^+ - histidina encontrados en la bibliografía y los obtenidos en éste trabajo en similares condiciones, KCl 3,0 M, 25 °C..... | 66 |
| Tabla 17. Constantes de formación, $\log \beta_{pqrs}$ para el sistema ternario V (III) – cisteína – ácido aspártico, en KCl 3,0 M a 25 °C, utilizando las funciones Z_B , Z_C , Z_{Bf} y Z_{Cf} | 68 |

| | |
|---|-----|
| Tabla 18. Constantes de formación, $\log \beta_{pqrs}$ para el sistema ternario V (III) – cisteína – ácido glutámico, en KCl 3,0 M a 25 °C, utilizando las funciones Z_B , Z_C | 73 |
| Tabla 19. Constantes de formación, $\log \beta_{pqr}$ para el sistema ternario V (III) – cisteína – histidina, en KCl 3,0 M a 25 °C, utilizando las funciones Z_B , Z_C , $Z_{B \text{ fondo}}$, Z_C fondo..... | 77 |
| Tabla 20. Comparación de los complejos y sus constantes de formación, de los sistemas ternarios H^+ - V(III)- H_2 Cis- H_2 Asp, H^+ - V(III)- H_2 Cis- H_2 Glu, H^+ - V(III)- H_2 Cis-His..... | 82 |
| Tabla 21. Datos experimentales para el sistema H^+ -cisteína..... | 92 |
| Tabla 22. Datos experimentales para el sistema H^+ -ácido aspártico..... | 94 |
| Tabla 23. Datos experimentales para el sistema H^+ -ácido glutámico..... | 95 |
| Tabla 24. Datos experimentales para el sistema H^+ -histidina..... | 97 |
| Tabla 25. pH y concentración de las especies encontradas en el sistema V (III)-cisteína-ácido aspártico. R=1:1:1..... | 98 |
| Tabla 26. pH y concentración de las especies encontradas en el sistema V(III)-cisteína-ácido aspártico. R=1:1:2..... | 100 |
| Tabla 27. pH y concentración de las especies encontradas en el sistema V(III)-cisteína- ácido aspártico. R=1:2:1..... | 101 |
| Tabla 28. pH y concentración de las especies encontradas en el sistema V (III)-cisteína- ácido glutámico. R=1:1:1..... | 103 |
| Tabla 29. pH y concentración de las especies encontradas en el sistema V (III)-cisteína-ácido glutámico. R=1:1:2..... | 105 |
| Tabla 30. pH y concentración de las especies encontradas en el sistema V (III)-cisteína- ácido glutámico. R=1:2:1..... | 106 |
| Tabla 31. pH y concentración de las especies encontradas en el sistema V (III)-cisteína- histidina. R=1:1:1..... | 108 |
| Tabla 32. pH y concentración de las especies encontradas en el sistema V (III)-cisteína- histidina. R=1:1:2..... | 110 |
| Tabla 33. pH y concentración de las especies encontradas en el sistema V (III)-cisteína- histidina. R=1:2:1..... | 111 |

SIMBOLOGIA

| | |
|---------------|--|
| H_T, B, H_C | Concentraciones totales (analíticas) de H^+ , vanadio(V^{+3}), ligando(H_C) |
| h, b, c | Concentraciones en equilibrio de H^+ , metal, ligando($H_n C_T$) |
| β_{pqr} | Constante de estabilidad de un complejo $H_p(V)_q(H_C)_r^{p+q+r}$, brevemente (p,q,r) |
| c_{pqr} | Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r) |
| $emf(H)$ | Medidas de fuerzas electromotrices (EV) |
| E | Potencial (mV) , pila REF // S / EV |
| E_o | Potencial <i>estándar</i> (mV), pila REF // S / EV |
| EV | Electrodo de vidrio |
| {H} | Disolución <i>madre</i> de ácido fuerte (K, H)Cl 3,0 M |
| {mi} | Medio iónico KCl 3,0 M |
| {OH} | Disolución <i>madre</i> de base fuerte K(Cl,OH) 3,0 M |
| J | Parámetro relacionado con el potencial de difusión en la unión líquida // pila |
| M | mol/L |
| ns, np | nº de experimentos, nº de puntos en un experimento |
| nk | nº de complejos |
| pH | $-\log h$ |
| Σ | Dispersión = $\sqrt{U/(ns \cdot np - nk)}$ |
| S | Disolución problema en la celda de reacción |
| T | Disolución titulante |
| U | Suma de mínimos cuadrados |
| Z | Nº medio de H^+ disociados por mol de ligando ($H_n C_T$) |
| Oth | Otro método |
| Cal | Calorimetría |
| V | Medida de voltaje (voltios) |
| Z_B | Nº medio de H^+ disociados / mol de V(III) |
| Z_C | Nº medio de H^+ disociados / mol de aminoácido. |

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades del vanadio

En 1801 Andrés Manuel del Río, mientras examinaba una muestra de plomo pardo de Zinapán (mexicano), descubrió un nuevo elemento que llamó eritronio por la variedad de colores observados. Sin embargo, por diferentes razones su descubrimiento no prosperó. No fue sino hasta 1831 cuando el químico sueco, Nils Gabriel Sefström, redescubrió el elemento en un óxido mientras trabajaba con minerales de hierro. Sefström eligió un nombre que comenzase con V, ya que la letra no había sido asignada aún a ningún otro elemento. Lo llamó vanadio en honor a la diosa escandinava Vanadis, nombre que oficialmente mantiene hasta la fecha, debido a los numerosos compuestos químicos de colores que produce.^{[1][2]}

El aislamiento del vanadio fue difícil. En 1831, Jöns Jacob Berzelius informó la producción del metal, pero Henry Enfield Roscoe demostró que en realidad había producido nitruro de vanadio (VN). Roscoe produjo finalmente el metal en 1867 por la reducción de vanadio (III), VCl_3 , con el hidrógeno^[3]. En 1927, se produjo vanadio puro por la reducción de pentaóxido de vanadio con calcio^[4]. El primer uso a gran escala industrial del vanadio en el acero se encontró en el chasis del Ford T, inspirado en los autos de carreras franceses. El acero de vanadio permitió reducir el peso y al mismo tiempo aumentar la fuerza de tracción.^[5]

El vanadio está presente en la naturaleza en una proporción aproximada del 0.02%. Sus minerales más importantes son la patronita, la vanadita $[Pb_5 (VO_4)_3Cl]$ y la carnotita $[K (UO_2) VO_4 \cdot 3/2H_2O]$, **figura 1**. Esta también muy difundido en ciertos petróleos, especialmente en los de Venezuela y Canadá, y se pueden separar de los mismos como metalporfirinas y otros compuestos de vanadio (IV).^[6]

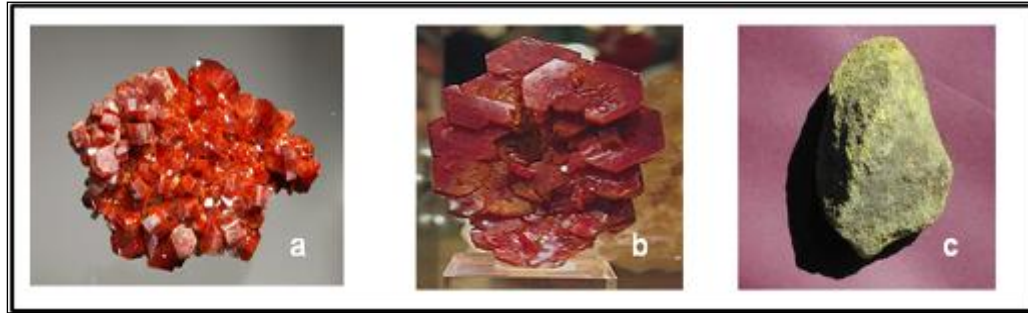


Figura 1. Minerales del vanadio: a) Vanadita; b) Carnotita y c) Patronita. ^[6]

Aproximadamente, el 80% del vanadio producido se emplea como ferro-vanadio o como aditivo de aceros, especialmente en aceros inoxidables 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. ^[6]

A temperaturas elevadas se combina con la mayoría de los no metales. ^[6]

El vanadio es el tercer elemento de la primera serie de transición cuyo congéneres en el grupo 5 son el Nb y el Ta. ^[7] Posee un número atómico $Z = 23$ y un peso atómico de 50.95. La configuración electrónica es $[Ar] 3d^3 4s^2$ con sus niveles electrónicos incompletos. Tiene dos isótopos estables, siendo el ^{51}V el más estable. Posee una amplia química que incluye compuestos con todos los estados de oxidación. ^[8]

En disolución acuosa los estados de oxidación del vanadio están limitados a +2,+3,+4,+5, siendo estos dos últimos, los más estables en medio ácido. En la **tabla 1** se resumen algunas características de los mismos. ^[9]

Tabla 1. Características de los estados de oxidación del vanadio en disolución acuosa.

| Valencia | Color | Condiciones | Hidroxocomplejos |
|----------|-------------|-------------|---|
| +2 | Violeta | pH<2 | V^{2+}, VOH^+ |
| +3 | Verde | pH<2.5 | $V_2(OH)_3^{3+} (*)$ |
| +4 | Azul marino | pH<3 | $VO^{2+}, VOOH^+, VO_2(OH)_2^{2+}$ |
| | Gris | 4<pH<10 | $VO(OH)_2(s)$ |
| | Marrón | | $V_8O_{42}^{12-}$ |
| +5 | Anaranjado | 5 <pH<7 | $H_nV_{10}O_{28}^{n-6}; (n=3-0)$ |
| | Incoloro | 8<pH<10 | $VO_3^-, V_2O_6^{2-}, HV_4O_{13}^5, HV_2O_7^3, V_4O_{13}^{6-}$ |
| | | 10<pH<14 | $HVO_4^{2-}, V_2O_7^{2-}$ $HVO_4^{2-}, V_2O_7^{4-}, VO_4^{3-}$ |

Es muy raro obtener el vanadio en estado muy puro debido a su gran reactividad frente al oxígeno, nitrógeno y carbono. ^[6]

La química de coordinación del vanadio juega un papel muy importante en las interacciones de este elemento con biomoléculas. De alguna de las funciones biológicas atribuidas a este elemento, se destacan las siguientes: importantes efectos terapéuticos, hormonales, cardiovasculares y actividad anticancerígena. ^{[10][11]}. En el año 1911 Henze descubrió que ciertas *ascidias* acumulan V (III) en sus células sanguíneas especializadas llamadas vanadocitos. La *ascidia gemmata* contiene una concentración tan alta como 0,35 M de vanadio en las células de la sangre, lo cual corresponde 10^7 veces la concentración de vanadio en el agua del mar ^[12] Borei y Ehrenberg ^[13] y Lybing ^[14] estudiaron independientemente los hemozilatos obtenidos de la *Acidi aliqua* y de la *Phallusia mammillata*, de alto contenido en vanadio, en un intento por entender el papel

de este elemento en el metabolismo de dichos animales. Los primeros autores, a partir de medidas de susceptibilidad magnética obtuvieron un $\mu_{ef} = 2.8$ MB, lo que indica la presencia de vanadio (III).

Cuando el vanadio fue descubierto en las ascidias se pensó que este elemento participaba en el proceso de transporte de oxígeno, al igual que el hierro en la hemoglobina, pero las evidencias experimentales han demostrado que esto no es posible. La hipótesis que mayor fuerza ha cobrado últimamente es que el vanadio participa en el proceso de elaboración de su túnica, que es un manto de celulosa que recubre al animal.^[15] A pesar de los esfuerzos de algunos investigadores para revelar el rol de vanadio III en las ascidias, las funciones fisiológicas continúan siendo poco claras. Han sido propuestas algunas funciones del vanadio en las ascidias, entre las cuales se incluye al vanadio como mediador de la animalización del dióxido de azufre, la protección de microbios y otros depredadores, además se le atribuye funciones a la respuesta de histoincompatibilidad^[16] en la producción de peróxido. Aunque estos hechos representan términos metabólicos de vanadio (III) por sí mismo no juegan un papel demasiado importante en la fisiología de las ascidias.^[17]

Esta acumulación del vanadio en estos organismos motivó a químicos bioinorgánicos y biólogos al estudio de estos animales; han investigado la forma y el almacenamiento del vanadio en esos organismos y sus propiedades redox.^[18]

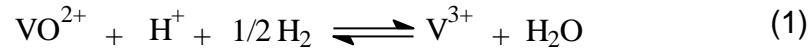
A diferencia de los compuestos de V (V) y V (IV), los estudios de compuestos de V(III) con ligandos de interés biológico son muy escasos, tanto por la susceptibilidad a la oxidación del V(III), como por la alta tendencia a hidrolizar de este ion. Aunque se ha comprobado que los complejos de vanadio (III)-cisteína tienen efectos anticancerígenos importantes contra la leiomyosarcoma inducida en ratas, sólo se tienen algunos reportes de un estudio cinético de la formación de complejos de V (II) y V (III) con cisteína.

Para poder tener un mayor entendimiento acerca del papel del V (III) en las células sanguíneas de las ascidias y su participación en otros procesos biológicos, es necesario conocer más acerca de la química de coordinación del V (III). De aquí la importancia del estudio de complejos de V (III), tanto en disolución como en el estado sólido.

1.2. Química del vanadio (III)

El vanadio (III) es el menor estado de oxidación del vanadio, que puede ser relativamente estable en disoluciones acuosas. Su química de coordinación está fuertemente influenciada por las propiedades redox del centro metálico.^[19]

El vanadio (III) se puede obtener directamente a partir de sus sales o por reducción catalítica (Pt-H₂) de disoluciones de VO₂⁺ ó VO²⁺.^{[19][20]} El hidrógeno en estas condiciones es una excelente fuente de electrones para la preparación de iones en bajos estados de oxidación, especialmente en sistemas que tengan un potencial normal redox por lo menos 200mV mayor que el sistema H⁺/H₂. El potencial normal del sistema V (IV)/V(III) a 25 °C y en KCl 3,0 M de acuerdo a la ecuación (1) es de E_o = 366 mV^[19] lo cual asegura una completa reducción, por ejemplo, del ion VO²⁺ a V³⁺.



En disoluciones acuosas muy ácidas, el V (III) se encuentra como el ion hexaacuo $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ de color verde que posee geometría octaédrica, y presenta dos bandas de absorción a 5800\AA y 4000\AA ., **figura 2**, estos máximos han sido atribuidos a las transiciones ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ y ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$.^{[21][22]}

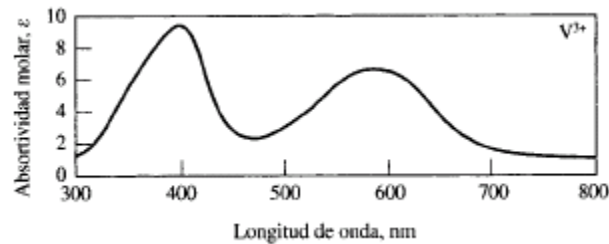


Figura 2. Bandas de absorción del vanadio (III).^[21]

El ion V^{3+} se hidroliza^{[19][20]} a $\text{pH} > 1$ formando los complejos VOH^{2+} , $\text{V}_2(\text{OH})_2^{4+}$ y $\text{V}_2(\text{OH})_3^{3+}$, los cuales conservan la simetría octaédrica al igual que el ion hexaacuo. La configuración que se observa con mayor frecuencia en los complejos de vanadio (III) es la octaédrica y la mayor parte de los complejos contiene vanadio coordinado al oxígeno, nitrógeno y halógenos. Forma complejos con los ligandos aminos, aminoácidos y ácidos aminopolicarboxílicos, etc., además presenta coordinaciones de 3 a 7,^{[23] [24]} como se muestra en la **tabla 2**.

Tabla 2. Número de coordinación y geometría de los complejos de Vanadio (III).

| Número de coordinación | Geometría | Ejemplos |
|------------------------|-----------------------|---------------------------------------|
| 3 | Plana | $[V(N(SiMe_3)_2)_3]$ |
| 4 | tetraédrica | $[VCl_4]^-$ |
| 5 | Bipirámide trigonal | trans $-[VCl_3(SiMe_2)_2]$ |
| 6 | Octaédrica | $[V(H_2O)_6]^{3+}$, $[V(OX)_3]^{3-}$ |
| 7 | Bipirámide Pentagonal | $K_4[V(CN)_7] \cdot 2H_2O$ |

1.3. Química de los ligandos

1.3.1. Los aminoácidos

Los aminoácidos son sustancias formadas por carbono, oxígeno, hidrógeno y nitrógeno. Son compuestos cristalinos que contienen un grupo ácido carboxilo débil ($-COOH$) y un grupo amino básico débil, ($-NH_2$), unido al carbono α , como se muestra en la **figura 3**. Se les denomina por tanto α -aminoácidos y se considera que son neutros.

[25]

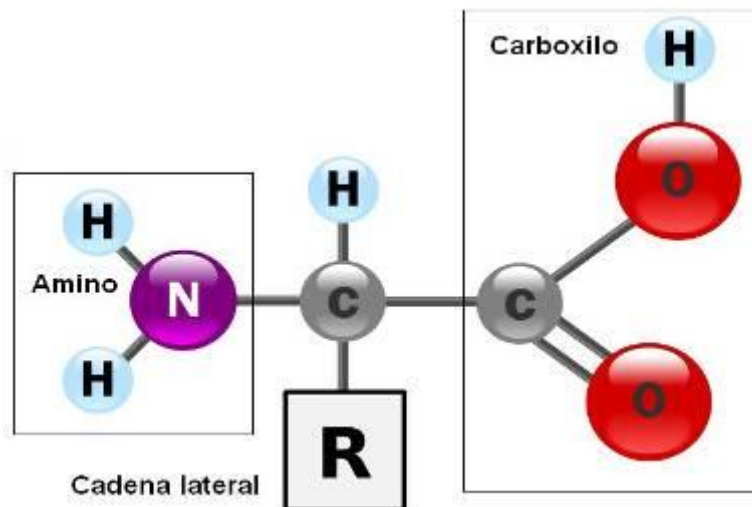


Figura 3. Estructura general de los aminoácidos. [25]

En general éstas son las características de los aminoácidos, pero naturalmente, aparecen excepciones como el que la molécula presente algún tipo de ácido adicional, que da lugar a los denominados aminoácidos ácidos, o bien que contengan algún otro grupo amino y en este caso son denominados aminoácidos básicos, asimismo pueden contener en su estructura otros elementos, como el azufre (S) y se les denominan aminoácidos azufrados. Existen aminoácidos que pueden contener en estructura molecular una configuración lineal o una configuración cíclica. En este caso se tienen los aminoácidos aromáticos y los denominados aminoácidos de cadena, así como también que la posición del grupo no sea en posición α .

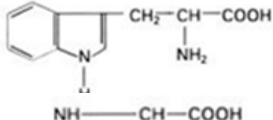
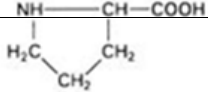
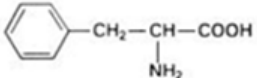
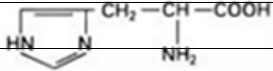
Los aminoácidos son los precursores de otras moléculas de gran importancia biológica llamadas proteínas. ^[26]

Todos los aminoácidos en las proteínas exhiben la misma configuración estérica absoluta como el L-gliceraldehído. Por lo tanto, son todos L- α -aminoácidos. Los D-aminoácidos nunca se encuentran en proteínas, aunque existan en la naturaleza. Los D-aminoácidos se encuentran a menudo en polipéptidos que son antibióticos. ^[26]

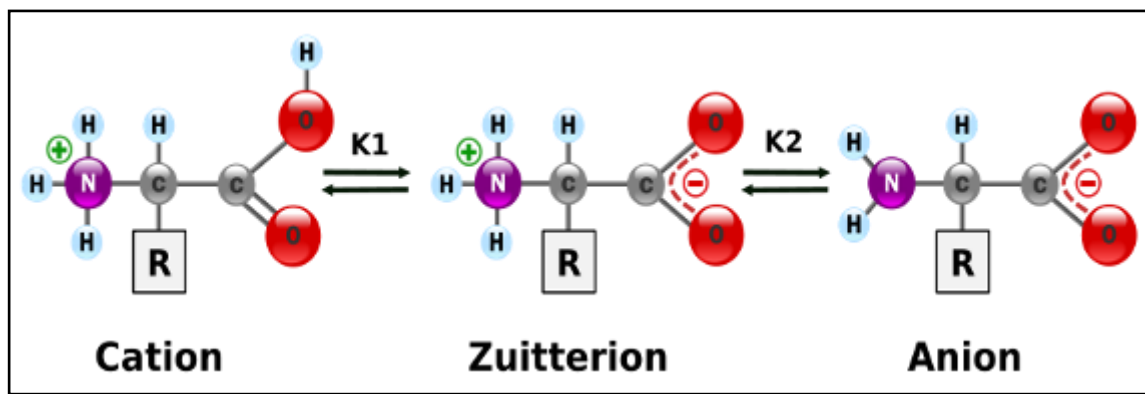
Los aminoácidos cristalizados poseen puntos de fusión relativamente altos; además, son mucho más solubles en agua que en disolventes menos polares y tienen momentos dipolares mucho más grandes que las aminas o los ácidos por separado. ^[27]

Existen 20 aminoácidos diferentes (**tabla 3**) y todos ellos tienen una parte común en su molécula que consiste en un grupo amino (NH_2) y un grupo ácido (COOH). Con la excepción de la glicina, en los 19 aminoácidos restantes el carbono α , posee 4 sustituyentes distintos y por tanto, existen dos isómeros ópticos para estos aminoácidos: el isómero L y el isómero D, estos isómeros son imágenes especulares entre sí.

Tabla 3. Estructura de los 20 aminoácidos.

| No polares | | Polares | |
|--------------------|--|-----------------------|---|
| Glicina (Gly) | $\begin{array}{c} \text{H}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ | Asparagina (Asn) | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \end{array}$ |
| Alanina (ala) | $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \\ \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ | Glutamina (Gln) | $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \end{array}$ |
| Valina (val) | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ | Tirosina (Tyr) | $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ $ $ NH_2 |
| Leucina (Leu) | $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ | Cisteína (Cys) | $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{SH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$ |
| Isoleucina (Ile) | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ | Serina (Ser) | $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$ |
| Triptófano (Trp) |  | Treonina (Thr) | $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$ |
| Prolina (Pro) |  | Ácidos | Con carga eléctrica |
| Metionina (Met) | $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{S}-\text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$ | Acido aspártico (Asp) | $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ $ $ NH_2 |
| Fenilalanina (Fen) |  | Acido glutámico (Glu) | $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH}$ $ $ NH_2 |
| | | Básicos | |
| | | Arginina (Arg) | $\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{C}=\text{NH} \quad \text{NH}_2 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ |
| | | Lisina (Lys) | $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{array}$ |
| | | Histidina |  |

Por otro lado, poseen una carga positiva en soluciones ácidas y carga negativa en soluciones básicas. Hay un pH intermedio donde las dos formas del aminoácido se encuentran en la misma proporción, como el zwitterión dipolar con una carga neta cero, a este pH se le denomina punto isoeléctrico, el proceso se ilustra en el **esquema 1** ^[28]
^[29]



Esquema 1. Equilibrio ácido-base de los aminoácidos. ^[28]

1.3.2. Clasificación de los aminoácidos

Los aminoácidos de forma muy general se clasifican de acuerdo al grupo R, en hidrofóbico (no polar) o hidrofílico (polar). ^[27]

Los aminoácidos que poseen cadenas laterales no polares, son menos solubles en agua que los aminoácidos que tienen cadenas laterales polares. ^[27]

Generalmente los aminoácidos se clasifican dependiendo de la polaridad de sus grupos R. Existen cuatro clases principales:

1. Aminoácidos con grupos R no polares o hidrófobos: esta familia contiene cinco aminoácidos con grupos R que son hidrocarburos alifáticos (alanina, leucina, isoleucina, valina y prolina), dos con anillos aromáticos (fenilalanina y triptófano) y uno que contiene azufre (metionina). Como grupo, estos aminoácidos son menos solubles en el agua que los aminoácidos con grupos R polares. El miembro menos hidrófobo de esta clase es la alanina, la cual se halla casi en la línea fronteriza entre los aminoácidos no polares y los que poseen grupos R polares. La prolina se diferencia de todos los demás aminoácidos corrientes en que es en realidad un α -iminoácido. ^[27]

2. Aminoácidos con grupos R polares sin carga: estos aminoácidos son relativamente más solubles en el agua que los aminoácidos con grupos R no polares. Sus grupos R contienen grupos funcionales polares neutros, que pueden establecer enlaces de hidrógeno con el agua. La polaridad de la serina, la treonina y la tirosina se debe a su grupo hidroxilo; la asparagina y la glutamina a sus grupos amídicos y la de la cisteína a la presencia del grupo sulfhídrico. La cisteína y la tirosina poseen las funciones más polares de esta clase de aminoácidos; a saber, los grupos tiol e hidroxilo fenólico respectivamente. ^[27]

3. Aminoácidos con grupos R cargados positivamente: los aminoácidos básicos, en los que los grupos R poseen carga positiva neta a pH 7, poseen todos seis átomos de carbono. Estos son la lisina, que contiene un segundo grupo amino en la posición 3 de la cadena alifática, la arginina que tiene un grupo guanidino cargado positivamente y la histidina, que contiene la función imidazolio, débilmente básica. ^[27]

4. Aminoácidos con grupos R cargados negativamente: los dos miembros de esta clase son los ácidos aspártico y glutámico, cada uno de los cuales posee un segundo grupo carboxílico que se halla completamente ionizado y por tanto, cargado negativamente a pH 6-7. ^[27]

Debido a la importancia que tienen los aminoácidos en el desarrollo de proteínas, también se clasifican por su capacidad de producción en los organismos vivos, los seres humanos son capaces de sintetizar la mitad de ellos aproximadamente. Aquellos que solo se obtienen al ser ingeridos con los alimentos son llamados aminoácidos esenciales, el resto se conocen como no esenciales.

A continuación, se mencionarán las generalidades de cada uno de los aminoácidos de interés para esta investigación.

1.3.2.1. Cisteína

Su nombre sistemático es ácido 2-amino-3-mercaptopropanoico y su fórmula condensada es $C_3H_7O_2NS$. Forma parte del selecto grupo de veinte aminoácidos que utilizan las células para sintetizar proteínas.^[28] En la **figura 4**, se puede observar su estructura.

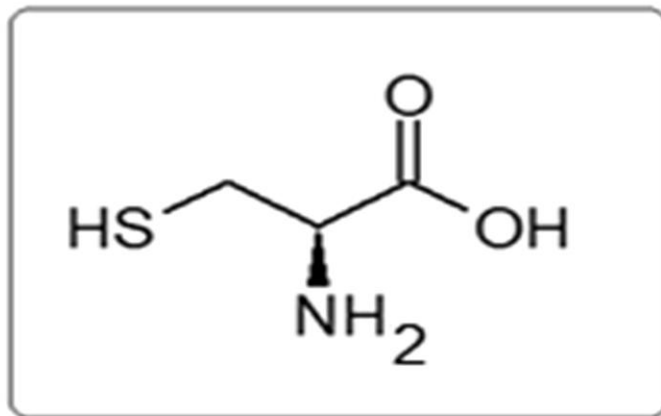


Figura 4. Estructura de la cisteína.^[28]

Se trata de un aminoácido no esencial, lo que significa que puede ser sintetizado por los humanos. La cisteína está formada por el grupo tiol que es no polar y por esto se

clasifica normalmente como un aminoácido hidrofóbico. La parte tiol de la cadena suele participar en reacciones enzimáticas, actuando como nucleófilo. El tiol es susceptible a la oxidación para dar lugar a puentes disulfuros derivados de las cisteína que tienen un importante papel estructural en muchas proteínas. La reactividad aumenta cuando el tiol es ionizado. Debido a su alta reactividad el grupo tiol de la cisteína tiene numerosas funciones biológicas. ^[29]

Se sintetiza a partir de la metionina, que es un aminoácido esencial, por medio de dos reacciones: transmetilación, en la que la metionina se transforma en homo cisteína y transculturación, en la que la homo cisteína pasa a ser cisteína. ^{[30][31]}

Los complejos de vanadio (III)-cisteína poseen aplicaciones médicas, ya que al ser absorbidos por el cuerpo, estos complejos pueden encontrar algunas biomoléculas que pueden coordinarse al V (III) presentes en los fluidos biológicos extracelulares o intracelulares. Estas moléculas pueden desplazar al ligando, parcialmente, vía formación de complejos con ligandos mixtos, o completamente. Por lo tanto, los complejos ternarios no pueden ser ignorados al momento de hacer una descripción de la especiación de los complejos de V (III)-cisteína en fluidos biológicos. Tales complejos pueden ser de importancia en la absorción y en el proceso de transporte e inclusive en la actividad biológica misma del compuesto. ^[32]

En la **tabla 4**, se presentan valores de pK_a obtenidos para la cisteína, por medio de medidas de *emf* (H) y otros métodos, en diferentes condiciones de trabajo.

Tabla 4. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para la cisteína.

| Medio | M | °C | pK_{a1} | pK_{a2} | pK_{a3} | Ref. |
|--------------------|-----|----|-----------|-----------|-----------|------|
| NaCl | 1,0 | 25 | 2,04(*) | 8,22(*) | 10,26 (*) | 33 |
| KNO ₃ | 1,0 | 25 | 1,98(*) | 8,23 (*) | 10,37 (*) | 34 |
| NaClO ₄ | 1,0 | 25 | 2,05(*) | 8,25 (*) | 10,19 (*) | 35 |
| KCl | 3,0 | 25 | 2,21(1) | 8,51 (1) | 10,50 (2) | 36 |

(*) Los errores de los pK_a no fueron reportados.

1.3.2.2. Ácido aspártico

El ácido aspártico o su forma ionizada, el aspartato (símbolos Asp) es uno de los veinte aminoácidos con los que las células forman las proteínas. Es conocido también como ácido 2-aminobutanodioico, presenta un grupo carboxilo (-COOH) en el extremo de la cadena lateral. ^[28] En la **figura 5**, se puede observar su estructura.

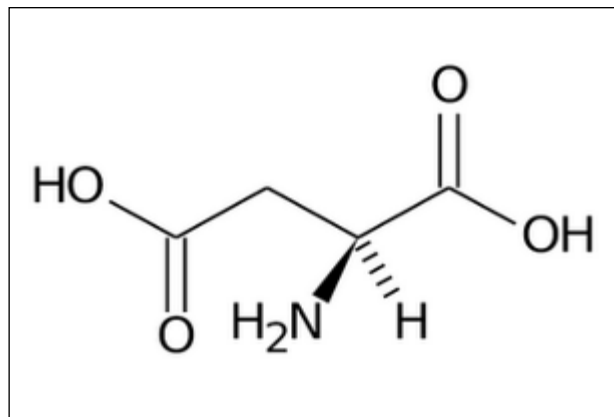


Figura 5. Estructura del ácido aspártico. ^[28]

Se obtuvo por primera vez en el año 1827 por Plisson ^[30], al calentar asparagina con hidróxido de plomo, lo que arrojó un precipitado, el cual fue cristalizado para obtener así el aminoácido. ^[37]

A *pH* fisiológico, tiene una carga negativa. Pertenece al grupo de aminoácidos con cadenas laterales polares cargadas. Es sintetizado por el organismo, por lo que se considera no esencial. Es muy importante para la desintoxicación del hígado y su correcto funcionamiento. El ácido L-aspártico se combina con otros aminoácidos formando moléculas capaces de absorber toxinas del torrente sanguíneo. Se les clasifica como dicarboxílico polar con carga negativa. ^[38]

Existe una extensa bibliografía acerca de la determinación de las constantes de acidez del ácido aspártico, en diferentes medios iónicos y temperaturas. La **tabla 5** reúne un conjunto de valores de pK_a , obtenidos en medio iónicos conteniendo KCl y a diferentes temperaturas.

Tabla 5. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el ácido aspártico.

| M | °C | pK_{a1} H₃C⁺-H₂C | pK_{a2} H₂C-HC⁻ | pK_{a3} HC⁻-C²⁻ | Ref. |
|----------|-----------|---|---|---|-------------|
| 0,1 | 20 | 1,88 (*) | - | 9,60 (*) | 39 |
| 0,1 | 25 | - | - | 9,78 (*) | 40 |
| 0,1 | 25 | - | - | 9,78 (*) | 41 |
| 0,1 | 25 | - | - | 9,87 (*) | 42 |
| 0,1 | 25 | 1,94 (*) | - | 9,62 (*) | 43 |
| 0,1 | 30 | - | - | 9,63 (*) | 44 |
| 0,1 | 30 | - | - | 9,63 (*) | 45 |
| 0,1 | 30 | - | - | 9,46 (*) | 46 |
| 0,2 | 25 | 1,94 (*) | - | 9,62(*) | 47 |
| 0,2 | 25 | 1,95 (*) | - | 9,63 (*) | 48 |
| 0,2 | 20 | 2,01 (*) | - | 9,78 (*) | 49 |
| 1,0 | 20 | - | - | 9,56 (*) | 50 |
| 3,0 | 25 | 2,28(1) | 4,99(1) | 10,01(1) | 51a |
| 3,0 | 25 | 2,17(2) | 3,90(1) | 9,90(3) | 51b |
| 3,0 | 25 | 2,09(3) | 3,86(3) | 9,71(3) | 51c |

(*) Los errores de los pK_a no fueron reportados.

Se observa que los valores de pK_a , son muy similares entre sí a pesar de estar en escalas de actividades y temperaturas diferentes. En KCl 3,0 M, se observa algunos pequeños errores entre los valores reportados.

1.3.2.3. Ácido glutámico

El ácido glutámico, también es conocido como ácido 2-aminopentanodioico, su fórmula condensada es $C_5H_9O_4N$, y es otro de los 20 aminoácidos que forman parte de las proteínas^[28]. En la **figura 6**, se puede observar su estructura.

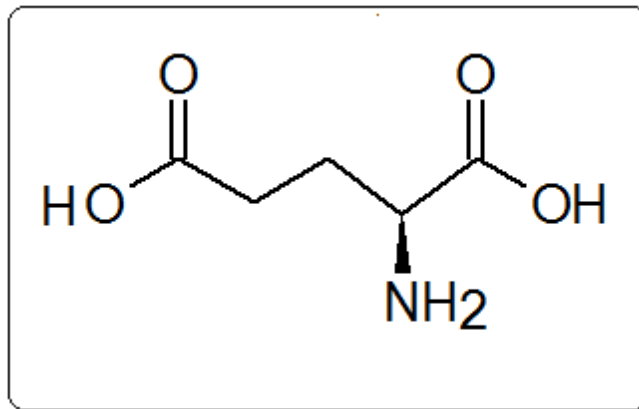


Figura 6. Estructura del ácido glutámico.^[28]

Pertenece al grupo de los llamados aminoácidos ácidos, con carga negativa a *pH* fisiológico, ya que presenta un segundo grupo carboxilo (-COOH) en su cadena secundaria.^[28]

Fue sintetizado por primera vez en 1866 por Ritthausen,^[52] a partir de la hidrólisis con ácido sulfúrico de harina de gluten, la cual es conocida en la actualidad como gliadina.^[25]

El ácido glutámico, no es un nutriente esencial debido a que el hombre puede sintetizarlo a partir de otros compuestos. Además, se sabe que es uno de los

aminoácidos con mayor presencia en el organismo y es el neurotransmisor excitatorios por excelencia de la corteza cerebral humana. ^[52]

Adicionalmente, es un sustrato para la síntesis de proteínas y un precursor del metabolismo anabólico en el músculo mientras que regula el equilibrio ácido/base en el riñón y la producción de urea en el hígado. También interviene en el proceso de transportar nitrógeno entre los órganos. Varios estudios científicos han demostrado que el estómago, intestino, páncreas y bazo consumen un 95% del ácido glutámico ingerido en la dieta, con lo que es importante tomar una dieta rica en proteínas, a manera de que el funcionamiento del resto del organismo no se vea alterado por una falta de este nutriente. ^[52]

En la **tabla 6**, se presentan valores de pK_a obtenidos para el ácido glutámico por medio de medidas de *emf* (H) y otros métodos, en diferentes condiciones de trabajo.

Tabla 6. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el ácido glutámico.

| Medio | M | °C | pK_{a1} | pK_{a2} | pK_{a3} | Método utilizado | Ref. |
|-------|-----|----|-----------|-----------|-----------|------------------|------|
| KCl | 0,5 | 25 | 2,25(*) | 4,15(*) | 9,56(*) | <i>emf</i> (H) | 53 |
| KCl | 0,1 | 25 | 2,30(*) | 4,28(*) | 9,67(*) | <i>emf</i> (H) | 43 |
| KCl | 0,2 | 25 | 2,14(*) | 4,08(*) | 9,52(*) | <i>emf</i> (H) | 49 |
| KCl | 0,2 | 25 | 2,04(*) | 4,09(*) | 9,50(*) | <i>emf</i> (H) | 47 |
| KCl | 0,1 | 25 | - | - | 9,36(*) | <i>emf</i> (H) | 54 |
| KCl | 0,2 | 25 | 2,12(*) | 4,11(*) | 9,51(*) | cal | 55 |
| KCl | 3,0 | 25 | 2,59(1) | 4,49(2) | 9,75(3) | <i>emf</i> (H) | 56 |

(*) Los errores de los pK_a no fueron reportados.

1.3.2.4. Histidina

También se le dice ácido α -amino-4-imidazolpropionico. La histidina es uno de los aminoácidos naturales más comunes. Está considerada como un aminoácido esencial, pero sólo en niños. ^[28] En la **figura 7**, se puede observar su estructura.

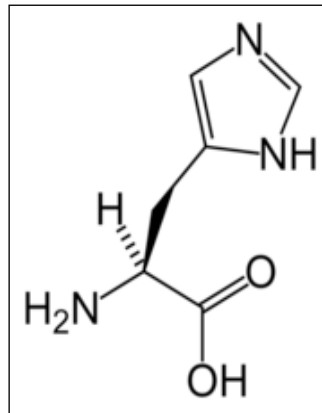


Figura 7. Estructura de la histidina. ^[28]

La histidina, fue reportada por primera vez en 1896 en dos trabajos distintos, ^{[57][58]} uno de ellos escrito por Kossel ^[57] donde el aminoácido fue sintetizado a partir de la esturina (proteína básica en el esperma de esturión) y el otro publicado por Hedin ^[58] donde se basó en la hidrólisis de diferentes proteínas.

La histidina es un aminoácido básico débil. A *pH* neutro no está cargado sin embargo a *pH* ácido se convierte en una base con carga positiva capaz de establecer interacciones iónicas con aminoácidos cargados negativamente como lo son los ácidos aspártico y glutámico. ^[59]

La cadena lateral (imidazol) de la histidina es a menudo un ligando coordinador en las metaloproteínas, y también un sitio catalítico en ciertas enzimas. Es un precursor de la biosíntesis de histamina.^[59]

En la **tabla 7**, se encuentran los valores de pK_a obtenidos para la histidina, por medio de medidas de *emf* (H), empleando diferentes escalas de actividades.

Tabla 7. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para la histidina.

| Medio | M | °C | pK_{a1} | pK_{a2} | pK_{a3} | Dispersión (3σ) | Ref. |
|-------|-----|----|-----------|-----------|-----------|-----------------------------|------|
| KCl | 0,1 | 25 | 1,72 (*) | 6,05(*) | 9,11(*) | - | 60 |
| KCl | 0,2 | 25 | 1,68(*) | 6,06(*) | 9,13(*) | - | 61 |
| KCl | 3,0 | 25 | 2,27(3) | 6,62(1) | 9,97(3) | 0,028 | 62 |
| KCl | 3,0 | 25 | 2,38(2) | 6,75(1) | 9,56(1) | 0,014 | 63 |
| KCl | 3,0 | 25 | 2,11(6) | 6,51(2) | 9,34(2) | 0,014 | 64 |
| KCl | 3,0 | 25 | 2,40(2) | 6,67(1) | 9,43(1) | 0,014 | 65 |

(*) Los errores de los pK_a no fueron reportados.

1.4. Complejos de vanadio (III) con aminoácidos

El creciente interés hacia el estudio de los compuestos de vanadio, se debe a la actividad insulino-mimética del ión vanadato. Esta actividad se conoce por primera vez en el año de 1899, cuando se observó que la aplicación de vanadato de sodio en pacientes diabéticos, produjo una menor excreción de glucosa en la orina. Este estudio se renueva a finales de los años 70's, debido a la eficiencia del ion vanadato a inhibir fosfohidrolasas en pequeñas dosis.^[32]

1.4.1. Complejos de vanadio (III)-cisteína

Se han realizado diversos estudios del V^{+3} con aminoácidos. Konstantatos et al., ^[66] realizaron un estudio cinético de la reacción entre el V^{+3} y la cisteína por medio de medidas de UV-Vis, proponiendo la formación de los complejos $[VC]^+$ y $[VC_2]^-$.

Por su parte, Maeda et al., ^[67] determinaron mediante difracción de rayos X la estructura del complejo $[VC_2]^-$.

Papaioanna y otros al ^[68] ., estudiaron la reacción de un equivalente de cloruro de vanadio V (III) con tres equivalentes de la L-cisteína (H_2C) en alcohol metílico proponiendo un compuesto que se formula como $[V(HC)_3]2HCl.2,5H_2O$. La caracterización de este sólido fue realizada por : microanálisis, dicróismo circular, estudios de infrarrojos y susceptibilidad magnética, encontrando finalmente los siguientes compuestos: $[VC_2]^-$ a pH ~7 y $[V(HC)_3]$ a pH = 2

Osinska- krolicka y H. Podsiadly^[69] también estudiaron la formación de complejos de V(III) con L-cisteína en solución acuosa en el rango de pH 2-7 por medidas potenciométricas, absorción UV-Vis y métodos espectroscópicos encontrando las siguientes especies: $H_3C, H_2C, HC, VCH_2, VCH, VC_2H_2, VC_2H, VC, VC_2$.

1.4.2. Complejos de vanadio (III)-ácido aspártico y ácido glutámico

Kovota y col., ^[70] sintetizaron los complejos de vanadio (III) con L-serina, L-treonina y L-leucina, caracterizándolos por IR, dicróismo circular y medidas gravimétrica. Los resultados obtenidos permiten la asignación de las formulas siguientes para los complejos preparados: $[V (L-ser)_2 Cl.H_2O]$, $[V (L-treoH) Cl_2.2H_2O]$ y $[V (L-leu) (L-leuH) Cl_2.3H_2O]$.

En un trabajo posterior ^[70] estos mismos autores prepararon los complejos de V^{+3} y los aminoácidos L-acido aspártico, L-ácido glutámico, L-aspárigina y L-glutamina proponiendo la formula general $[VLLHCl_2 \cdot XH_2O]$, donde $X = 0, 1, 2$.

Por otro lado N. Zambrano ^[51] estudio los complejos de vanadio (III) y ácido aspártico por medio de medidas potenciométricas, utilizando como medio iónico KCl 3,0M, proponiendo la formación de los complejos $[VHC]^{2+}$, $[VC]^+$, $[(OH)VC]$, $[(OH)_2VC]^-$, $[H_2VC_2]^+$, $[HVC_2]$ y $[VC_2]^-$.

1.4.3. Complejos de vanadio (III)- histidina

Kanamori y col., ^[71] sintetizaron un complejo de V^{+3} y L-histidina en estado sólido, el análisis de su estructura cristalina reveló que se trataba de un dímero con un puente oxo.

Krystyna Bukietynska et al., ^[72] estudiaron los complejos de V^{+3} y L-histidina por medio de medidas potenciométricas, observando la formación de las especies mononucleares consecutivas en el intervalo de pH 2-4,5: $[HVC]$, $[H_2VC_2]$, $[H_2VC]$, $[H_4VC_2]$ y $[VC]$. Y en el intervalo de pH 6-8,5 predomina la especie $[V_2OC_4]$.

1.4.4. Complejos de vanadio (III)- dipicolinato

Recientemente, se atribuyen propiedades insulino-miméticas a complejos de vanadio (III) con maltolato, debido a estudios realizados en el año 2001, utilizando ratas con diabetes inducida. ^[16] Luego de obtener estos resultados, se intentó comprobar la actividad biológica de complejos de V(III) dipicolinato, objetivo que hasta los momentos no ha sido logrado, sin embargo, las investigaciones no se han abandonado debido a la actividad insulino-mimética de su análogo de V(IV), el complejo $VO(dipic)_2$. ^[17]

1.5. Complejos ternarios de vanadio (III)

Papaioanna y otros al., ^[68] reportaron actividad antitumoral y demostraron la actividad antimetastática, antioxidantes y los inhibidores de las actividades de endopeptidasa neutra en los complejos de vanadio (III) – cisteína. Osinska- krolicka et al ^[69].observo el efecto de Morris hepatoma en estos complejos.

1.5.1 Complejos ternarios de vanadio (III)-cisteína y pequeños bioligandos.

Lubes, y col ^[73].estudiaron la formación de complejos ternarios entre vanadio (III)-cisteína y pequeños bioligandos (ácido láctico, oxálico. fosfórico y cítrico) como contribución al conocimiento de la especiación de estos complejos en biofluidos. Reportando la formación de los siguientes complejos: sistema vanadio (III)-H₂Cys-HLac: [V (Cys) (Lac)], [V (Cys) (Lac) (OH)]⁻; sistema vanadio (III)-H₂Cys-H₂Ox: [V (HCys)(Ox)], [V(Cys)(Ox)]⁻;sistema vanadio (III)-H₂Cys-H₃Cit:[V(HCys)(Hcit)], [V(Cys)(Hcit)]⁻, [V(Cys)(Cit)]²⁻; y por último el sistema vanadio (III)-H₂Cys-H₃PO₄ : [V(Cys)(H₂PO₄)],[V (Cys) (HPO₄)]⁻.

1.5.2 Complejos ternarios de vanadio (III)-cisteína-ácido picolinico

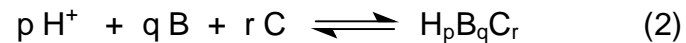
Rosas, y col ^[74].estudiaron la formación de los complejos ternarios entre V(III)-ácido picolinico y los aminoácidos; cisteína, histidina, ácido aspártico y ácido glutámico mediante medidas de *emf*(H) a 25°C y KCl 3,0 M como medio iónico, proponiendo la formación de las siguientes especies: sistema V(III)-ácido picolinico-cisteína:[V(pic)(H₂Cys)]²⁺[V(pic)(HCys)]⁺[V(pic)(Cys)] [V₂O(pic)(Cys)]⁺; sistema V (III)-ácido picolinico-histidina:[V(pic)(HHis)]²⁺,[V(pic)(His)]⁺ [V(pic)(His)(OH)], [V(pic)₂(HHis)]⁺;

sistema V(III)-ácido picolinico-ácido aspártico: $[V(pic)(Asp)]$, $[V(pic)(Asp)(OH)]^-$, $[V_2O(pic)(Asp)]^+$; sistema V (III)-ácido picolinico-ácido glutámico: $[V_2O(pic)_2(HGlu)_2]$, $[V(pic)(HGlu)_2]$, $[V(pic)_2(HGlu)]$.

2. FUNDAMENTO TEORICO

2.1. Ley de acción de masas

La interacción de varios reactantes **H**, **B** y **C** para formar uno o varios complejos de forma $H_pB_qC_r$, brevemente (p, q, r), según la reacción de equilibrio del (2), en disolución acuosa, se cuantifica a través de la ley de acción de masas (LAM), según la ecuación (3);



donde h , b , c son las concentraciones en equilibrio de los reactivos H, B, C y c_{pqr} , β_{pqr} y ϕ_{pqr} representan la concentración, la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p,q,r), respectivamente.^[70]

$$C_{pqr} = \Phi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad (3)$$

2.2. Escala de actividades y constantes de estabilidad

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 Nerst, etc.^[75]

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. ^[76]

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. ^[76]

En consecuencia, en la LAM [3] 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 (4). ^[76]

$$C_{pqr} = \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad (4)$$

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 $H_p B_q C_r L_s (H_2O)_x K_y Cl_z$ y $H_p B_q C_r L_s (H_2O)_x Na_y (ClO_4)_z$ son similares, mas no la misma. ^[70]

La estabilidad de los iones complejos es un tema de gran interés, ya que explica la química de las disoluciones en las que estos se encuentran y determina las especies que pueda haber en ellas.

Las propiedades de los iones metálicos en disolución dependen de la naturaleza de los grupos ligantes que los rodean.

Las reacciones que forman los complejos metálicos, generalmente, ocurren en etapas sucesivas, de tal manera que cada una de ellas posee una constante de equilibrio K_i . Las constantes de equilibrio sucesivas K_i son denominadas constantes de estabilidad, porque cuanto mayor sea su valor, tanto mayor será la concentración del complejo al alcanzar el estado de equilibrio, es decir, son una medida de la magnitud de la asociación de los reactantes. ^[77]

También se emplea una segunda clase de constante de equilibrio llamada constante de estabilidad, β , o constante de formación, la cual se define como el producto de las constantes de equilibrio. Así, en un sistema que posee dos equilibrios sucesivos, $\beta_1=K_1$ y $\beta_2=K_1 \cdot K_2$; en general, se tendrá que $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \dots K_n$. ^[78]

Termodinámicamente, la constante de equilibrio de una reacción es una medida de la cantidad de calor liberado y de la variación de entropía que tuvo lugar durante la misma. Cuanto mayor es la cantidad de calor que se libera, tanto más estables son los productos de reacción. Cuanto mayor es el desorden de los productos en relación con los reactivos, tanto mayor será el aumento de entropía que acompaña a la reacción y tanto mayor será también la estabilidad de los productos. Los cambios de energía pueden relacionarse con la constante de estabilidad mediante la ecuación (5).

$$\Delta G_{\text{of}} = -RT \ln \beta_{\text{of}} \quad (5)$$

Por su parte, los cambios de entropía que acompañan la formación de un complejo, pueden calcularse mediante la aplicación de la ecuación (6), la cual involucra los cambios de entalpía, tomando en cuenta la energía de solvatación y los cambios

energéticos producidos por la ruptura de enlaces en los reactantes y la formación de nuevos enlaces en los complejos resultantes.



La influencia de la entropía en la estabilidad de un complejo también puede explicarse considerando que si un proceso determina un aumento del número de partículas independientes irá asociado a un aumento de entropía, es decir, mayor número de partículas independientes implica mayor desorden en el sistema. Por ejemplo, durante el proceso de coordinación de una molécula de etilendiamina se liberan dos moléculas de agua, por lo tanto este proceso está acompañado por una variación de entropía favorable. Los ligandos tri, tetra y polidentados, en general, pueden reemplazar tres, cuatro o más moléculas de agua, respectivamente, para formar complejos aún más estables, por lo tanto, un agente quelatante formará complejos con iones metálicos más estables que un ligando análogo no quelatante. ^[78]

El número de átomos del anillo que forma un quelato es también un factor determinante de la estabilidad de un complejo metálico. Los quelatos metálicos más estables contienen ligandos saturados que forman anillos de cinco lados o ligandos no saturados que forman anillos de seis lados. ^[78]

La estabilidad de muchos complejos se puede explicar mediante un simple modelo electrostático, lo cual permite predecir el calor de reacción producido durante la formación de un complejo. Sabiendo que las partículas electrizadas con cargas de diferente signo se atraen, y que estas atracciones o repulsiones dependen de la distancia a la cual se encuentran las partículas cargadas, siendo tanto más intensas cuanto menor es la distancia, cabe esperar que los complejos formados por iones de

signos opuestos sean los más estables. Cuanto mayor sea su carga y mayor su radio, tanto mayor deberá ser la estabilidad del complejo resultante; por tanto, los iones pequeños están favorecidos porque pueden acercarse más. Así, la estabilidad de los complejos debiera aumentar con la carga del ion metálico, aunque esta dependencia varía con el tamaño del ion, es decir, un catión muy pequeño dotado de dos caras puede formar complejos de estabilidad comparable a la de los complejos de cationes más grandes de mayor carga. A pesar de ello, la relación carga/radio juega un papel más importante que la carga por sí misma o el radio, ya que se ha encontrado que mientras mayor sea la relación carga/radio, mayor será la estabilidad del complejo formado.^[78]

2.3. 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 //.^[79]

$$E = E_0 + J h + 59.16 \log h \quad (8)$$

Ahora bien, en disoluciones que sólo contengan ácido o base fuerte, se cumple el balance de H^+ (9).^[70]

$$h = H + K_w h^{-1} \quad (9)$$

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.^[80]

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Estudiar la formación de complejos ternarios formados entre el sistema vanadio (III) - Cisteína y los aminoácidos histidina, ácido aspártico y ácido glutámico en KCl 3,0 M a 25 °C, empleando medidas de *emf* (H).

3.2. Objetivos específicos

- Determinar las constantes de acidez de los ligandos: ácido aspártico, ácido glutámico, histidina y cisteína empleando KCl 3,0 M como medio iónico a una temperatura de 25 °C.
- Determinar las constantes de formación de los complejos ternarios formados en los sistemas:

V (III) - cisteína-ácido aspártico

V (III) -cisteína-ácido glutámico

V (III) - cisteína-histídina

Empleando medidas de *emf* (H) y utilizando KCl 3,0 M como medio iónico a una temperatura de 25 °C.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos y disoluciones

a. Calibración del material volumétrico

b. Se utilizaron los siguientes reactivos

Tabla 8. Reactivos y solventes utilizados en los experimentos.

| Reactivo | Fabricante | Pureza% |
|--|--------------------------|---------|
| Ampollas HCl 0,100M | Fixanal Riedel de – Haën | 99 |
| Ampollas KOH 0,100M | Fixanal Riedel de – Haën | 99 |
| KCl | Riedel de – Haën | 99 |
| Cisteína, Histidina, ácido aspártico y glutámico | Merck | 98 |
| N ₂ libre de O ₂ y CO ₂ | ----- | ----- |
| VCl ₃ | Merck p.a | 99 |
| Agua tridestilada | | ----- |
| KHC ₈ H ₄ O ₄ | Merck | 98 |

4.2. Preparación y análisis de las soluciones

A partir de estos reactivos se prepararon las siguientes disoluciones:

{H} = (K, H) Cl 3,0M. Se preparo por pesada de KCl, adición de una ampolla de HCl, dilución y aforo en atmosfera de N₂. Se normalizo frente a la disolución **{OH}**.

{OH}=K (OH, Cl) 3,0M, igualmente se preparo por pesada de KCl, dilución y aforo en atmósfera de N₂. Se normalizo frente a ftalato ácido de potasio (KHC₈H₄O₄).

{mi}= KCl 3,0 M. Se preparo por pesada de KCl, dilución y aforo en atmosfera de N₂.

{V⁺³}= Se preparo a partir de VCl₃, KCl seco y disolución {H}. Se mantuvo en un reactor provisto de una malla de Pt platinado, haciendo pasar H₂ de acuerdo a la ecuación 1 para prevenir la oxidación del V³⁺.

Los aminoácidos se emplearon utilizando alícuotas de una disolución madre. La disolución madre se preparo por pesada directa del producto comercial.

4.3. Instrumentos de medida

- Vaso de reacción (100 ml) Metrohm EA 876-20
- *pH*-metro Radiometer PHM 240
- Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer PH C2401-8
- Termostato de agua CES-227
- Frascos lavadores de N₂, paso de gas N₂
- bureta
- Espectrofotómetro Thechcomp 8500
- Bomba peristáltica Pharmacia Fine Chemicals Pump P-3

El vaso de reacción de paredes dobles es de vidrio pirex de unos 100mL y es termostatzado a 25.00 °C. Está provisto de una tapa con varias bocas disponibles para el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y la salida de gas inerte, según el esquema de la **figura 8**. [81] [82] [83]

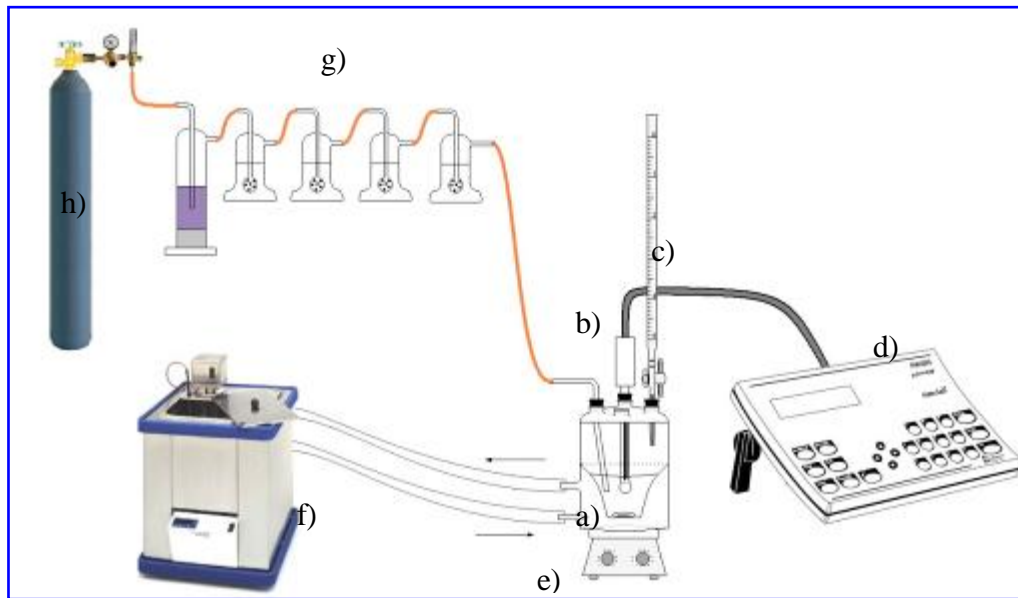


Figura 8. Montaje del sistema de medidas de $emf(H)$. a) Celda de reacción. b) Electrodo de vidrio con referencia interna. c) Bureta para añadir reactivo. d) pH-metro. e) Sistema de agitación. f) Termostato de agua. g) Vasos lavadores. h) Bombona de gas.

4.4. Procedimiento de medida

Las medidas de $emf(H)$, se llevaron a cabo valorando una disolución **S** contenida en el reactor, con alícuotas sucesivas de una disolución **T** añadidas desde una bureta. Se

uso un reactor de vidrio Pyrex de paredes dobles, termostatzado a 25.0 °C, haciendo bombear agua desde un termostato a 25.0 °C.

La disolución del reactor se mantuvo agitada magnéticamente bajo atmósfera de N₂, libre de CO₂ y O₂, burbujeando el gas a través de una serie de frascos lavadores que contenían disoluciones de V(II) en medio ácido y en presencia de Zn(Hg), HCl 0,1 M, KOH 0,1 M y KCl 3,0 M, con el fin de eliminar O₂, impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico, respectivamente. Tanto el equipo, como el operador se mantuvieron en un ambiente termostatzado a 25.0(1) °C.

Se realizaron varios experimentos, cada uno de los cuales comprendía dos etapas. La *etapa 1*, consistió en una titulación ácido-base fuerte, que permitió determinar los parámetros E_o y J de la pila. Para el estudio del sistema H⁺ -V(III)- cisteína-ligando, después de culminar la *etapa 1*, se procedió con la etapa 2, se añadió un volumen de V(III), de cisteína y del ligando, de tal manera de tener distintas relaciones molares R de V(III)-cisteína-ligando, $R = 1:1:1$, $1:2:1$ y $1:1:2$, seguidamente se agregó entonces desde una bureta porciones de la disolución {OH} con la finalidad de determinar la estequiometría (p , q , r) y las constantes de estabilidad β_{pqr} de las especies formadas.

4.5. Análisis de los datos

Los datos experimentales [H, B, C, E_o, J, (v, E)_{np}]_{ns} (ns = n° de experimentos, np = n° de puntos en cada experimento) fueron tratados utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados LETAGROP. ^[84]

Para la *etapa 1* se minimizó la función (11) para obtener así los valores definitivos de E_o y J de la pila (7).

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

Los datos de la *etapa 2* se analizaron mediante el programa LETAGROP, LETAGROP/FONDO minimizando la función (12) donde, $Z_B (= (H-h) / B)$ y $Z_C (= (H - h) / C)$ es el n° medio de protones disociados por mol de metal y ligando, respectivamente.

$$U_2 = \sum (Z_C - Z_C^*)^2 \quad (12)$$

La función Z_C^* representara los correspondientes valores teóricos que se calcularon según el modelo de nk especies $(p, q, r, s \beta_{pqrs})_{nk}$ y $(p, q, \beta_{pqrs})_{nk}$ en cada caso.

Puesto que la suma de mínimos cuadrados (12) se puede considerar una función (13) de las constantes de estabilidad β_{pqrs} y de los posibles errores sistema-

$$U = U ((\beta_{pqrs})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad (13)$$

ticos cometidos en la determinación de los parámetros E_0 y J de la ecuación (8) o bien, en las concentraciones totales H , B , C de los reactivos involucrados, variando sistemáticamente la combinación de nk especies y nks errores, se encontró el modelo $(p, q, r, s \beta_{pqrs})_{nk}$ alcanzando un mínimo para (12) o bien, para la desviación típica o estándar (14), siendo n el número de puntos experimentales.

$$\sigma(Z_C) = (U_1/(n - nk))^{1/2} \quad (14)$$

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Determinación de los parámetros Eo y J

Los parámetros Eo y J se determinaron mediante titulaciones potenciométricas ácido-base fuerte. Dichos valores obtenidos siguen la ecuación de Nerst (8).

Al realizar una titulación ácido fuerte con una solución de Base fuerte se cumple el siguiente balance:

$$H_T = \frac{(H_0 v_0) - (A_0 v_0)}{(v_0 + v)} \quad (15)$$

H_T = concentración total de protones

H_0 = Concentración de ácido fuerte

V_0 = volumen inicial de ácido

A_0 = Concentración de la base

V = volumen de base.

Según el método de Gran, tomando en cuenta el balance (15) y la ecuación de Nerst (8), se toma como primera aproximación la consideración de que el término $Jh = 0$.

$$h = 10^{(E-E_0)/59,16} \quad (16)$$

Como en un sistema ácido base fuerte a $\text{pH} < 5$, $H_T = h$. Se tiene que:

$$H_T = \frac{(H_0 v_0) - (A_0 v_0)}{(v_0 + v)} = 10^{\frac{(E-E_0)}{59,16}} \quad (17)$$

Despejando la ecuación (17), queda:

$$Y = (V_o + V) \cdot 10^{(E)/59,16} = (H_o \cdot V_o - A_o \cdot V) 10^{(E_o)/59,16} \quad (18)$$

Se grafica $(V_o + V) \cdot 10^{(E)/59,16}$ en función del volumen de base V , de la pendiente (m) se obtiene el valor preliminar de E_o .

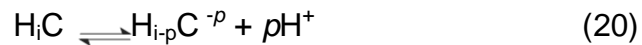
$$E_o = 59,16 \cdot \text{Log} (-m/A_o) \quad (19)$$

Luego se toma la data y se introduce en el programa LETAGROP, a fin de minimizar la función (11).

Se introduce el valor preliminar de E_o obtenido en la parte anterior y se obtienen los valores corregidos de E_o y J . Conocidos estos valores y haciendo uso de la ecuación de Nerst, se puede conocer el pH de cada punto de la titulación con solo medir el potencial con el pH metro.

5.2. Sistemas H^+ -cisteína, H^+ - ácido aspártico, H^+ -ácido glutámico y H^+ -histidina

Las constantes de acidez de los ligandos se estudiaron según el siguiente equilibrio (20):



donde “p” indica el número de protones disociados. H_iC representa la forma abreviada del ligando, siendo $i = 2$ para los aminoácidos cisteína, ácido aspártico y ácido glutámico e $i = 1$ para la histidina.

Mediante el análisis de los datos, se calcularon los valores de $\log \beta_{p0r}$ y pK_a para el sistema: H^+ -cisteína, H^+ -ácido aspártico, H^+ -ácido glutámico y H^+ -histidina.

5.2.1. Sistema H^+ -ácido aspártico (H_2C)

En la **tabla 9**, se muestran los resultados obtenidos de las constantes de formación en términos de $\log \beta_{p0r}$ para este sistema.

Tabla 9. Valores de $\log \beta_{p0r}$, para el sistema H^+ - ácido aspártico, en KCl 3,0 M a 25°C.

| REACCIÓN | $\log \beta_{p0r}$ |
|---|--------------------|
| $H_2C + H^+ \rightleftharpoons H_3C^+$ | 2,60(4) |
| $H_2C \rightleftharpoons HC^- + H^+$ | -4,08(2) |
| $H_2C \rightleftharpoons C^{2-} + 2H^+$ | -13,86(3) |
| Dispersion (σ) | 0,022 |
| pK_{a1} | 2,60(4) |
| pK_{a2} | 4,08(2) |
| pK_{a3} | 9,78(3) |

La **figura 9**, muestra los datos de Z_C en función de (pH), donde Z_C representa el número medio de protones disociados por mol de ligando. Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo el modelo, dado en la **tabla 9**.

Se observa un excelente ajuste entre los datos con el modelo propuesto, acorde con el valor de $\sigma(Z_C)$ obtenido.

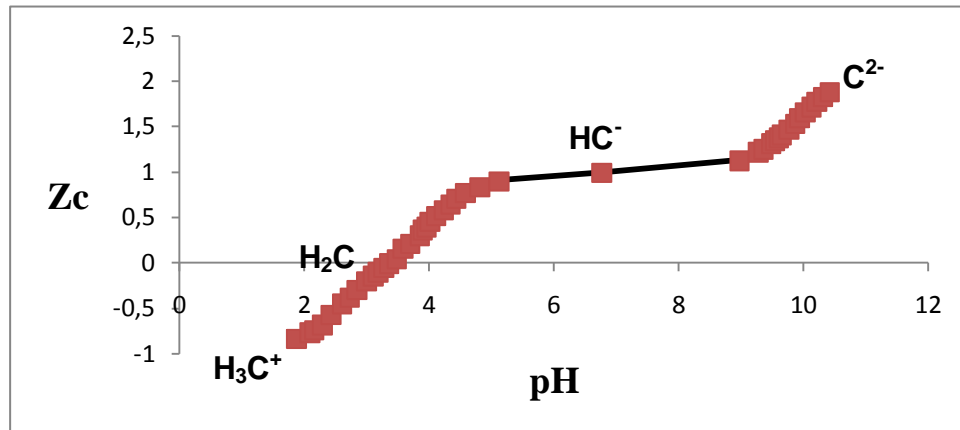


Figura 9. Datos de Z_c en función del (pH) del sistema H^+ -ácido aspártico en KCl 3,0M a $25^\circ C$.

De la figura anterior se observa un $Z_c < 0$ entre pH 2-3, lo que indica la presencia de la especie H_3C^+ . La especie H_2C está presente en $Z_c = 0$, esta especie es capaz de perder sucesivamente dos protones, el primero para formar la especie HC^- (presente en el intervalo $3 \leq pH \leq 9$) y el segundo para formar el ión C^{2-} (presente en el intervalo $9 \leq pH \leq 11$).

Empleando los valores de la **tabla 9**, fueron construidos los diagramas de distribución de especies de este sistema, **figura 10**.

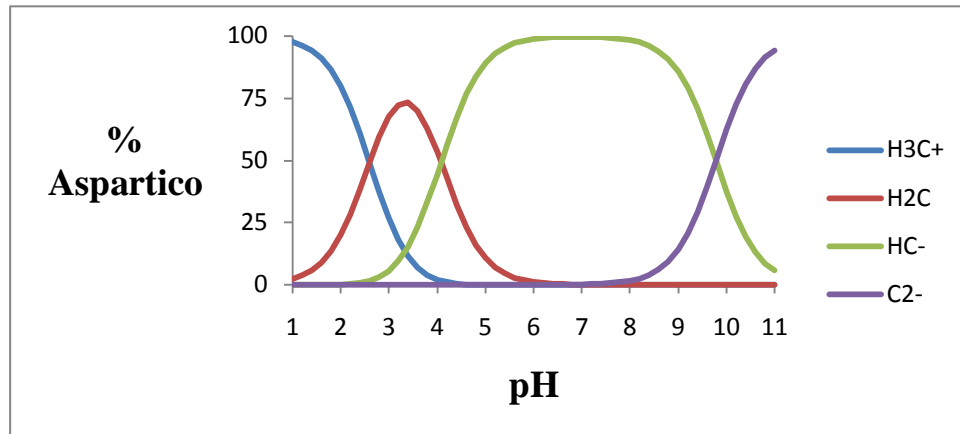


Figura 10. Diagrama de distribución de especies del sistema H⁺-ácido aspártico en KCl 3,0M a 25°C.

Se observa que la especie predominante en la zona más ácida es H₃C⁺, esta especie corresponde a la protonación del grupo amino a pH muy ácidos, que posteriormente va dando paso al equilibrio zwitteriónico. El zwitterion H₂C (**figura 11**), abunda a pH = 3, luego éste pierde un protón para formar el ion más abundante HC⁻ que a pH muy alcalino se convierte en el ion C²⁻. Los cruces de las curvas, corresponden a los pK_a dados en la **tabla 9**.

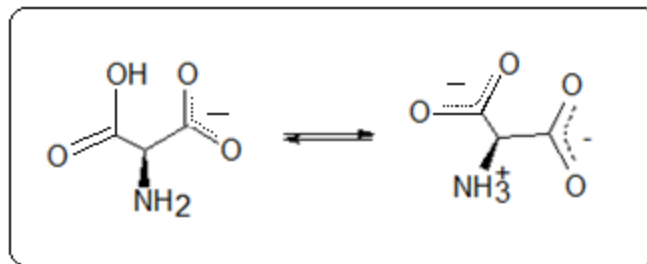


Figura 11. Equilibrio ácido base del zwitterion HC⁻.

En la **tabla 10**, a modo comparativo se reúne los valores de pK_a reportados en la literatura y los obtenidos en este trabajo.

Tabla 10. Constantes de acidez para el sistema H^+ -ácido aspártico, reportadas en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo en KCl 3,0 M a 25°C.

| M | °C | pK_{a1} $H_3C^+-H_2C$ | pK_{a2} H_2C-HC^- | pK_{a3} $HC^- -C^{2-}$ | Ref. |
|-----|----|----------------------------|--------------------------|-----------------------------|------------------------|
| 3,0 | 25 | 2,28(1) | 4,99(1) | 10,01(1) | 51a |
| 3,0 | 25 | 2,17(2) | 3,90(1) | 9,90(3) | 51b |
| 3,0 | 25 | 2,09(3) | 3,86(3) | 9,71(3) | 51c |
| 3,0 | 25 | 2,60(4) | 4,08(2) | 9,78(3) | En este trabajo |

Se observan pequeñas diferencias entre los valores reportados, pudiendo ser atribuidas a errores experimentales.

5.2.2. Sistema H^+ -ácido glutámico (H_2C)

En la **tabla 11** se reúnen los resultados obtenidos de las constantes de formación en términos de $\log \beta_{por}$ y pK_a para este sistema.

Tabla 11. Valores de $\log \beta_{por}$, para el sistema H^+ - ácido glutámico, en KCl 3,0 M a 25°C.

| REACCIÓN | $\log \beta_{por}$ |
|---|--------------------|
| $H_2C + H^+ \rightleftharpoons H_3C^+$ | 2,72(4) |
| $H_2C \rightleftharpoons HC^- + H^+$ | -4,58(2) |
| $H_2C \rightleftharpoons C^{2-} + 2H^+$ | -14,23(3) |
| Dispersion (σ) | 0,028 |
| pK_{a1} | 2,72(4) |
| pK_{a2} | 4,58(2) |
| pK_{a3} | 9,65(3) |

La **figura 12**, muestra los datos de Z_c en función del (pH), para este sistema. Similarmente al caso anterior los puntos son los datos experimentales y la curva de trazo continuo representa el modelo dado en la **tabla 11**. Se observa un excelente ajuste de los datos con el modelo propuesto, lo cual se ve reflejado en el valor de $\sigma(Z_c)$ obtenido.

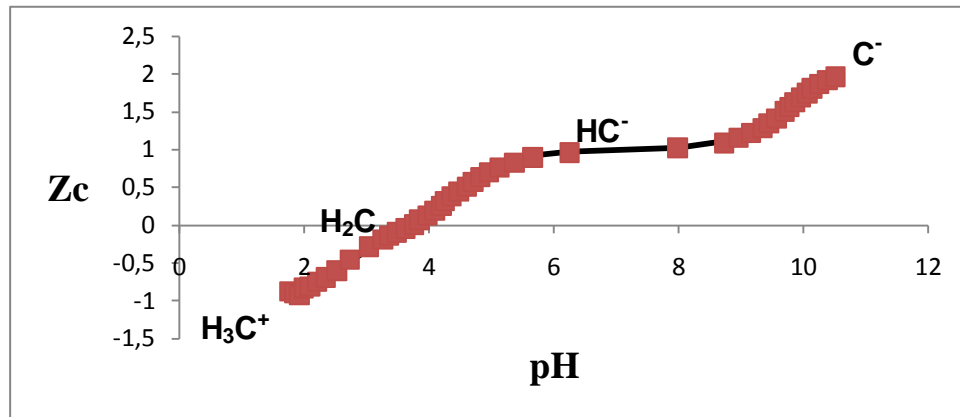


Figura 12.Datos de Z_c en función del (pH) del sistema H^+ -ácido glutámico en KCl $3,0M$ a $25^\circ C$.

La especie H_2C está presente a $Z_c = 0$, esta especie es capaz de perder sucesivamente dos protones al igual que el caso anterior, el primero en el intervalo $3 \leq pH \leq 9$ para formar HC^- y el segundo, en el intervalo $9 \leq pH \leq 11$ para formar el ion C^{2-} . En la zona ácida este zwitterion se protona a $pH \leq 2$, formando la especie H_3C^+ .

A partir de las constantes de acidez dadas en la **tabla 11**, fueron construidos los diagramas de distribución de especies de este sistema, **figura 13**.

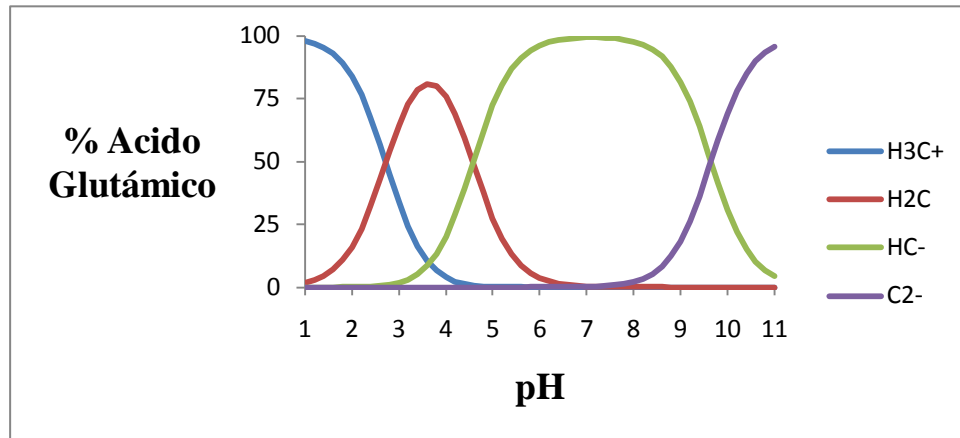


Figura 13. Diagrama de distribución de especies del sistema H⁺-ácido glutámico en KCl 3,0M a 25°C.

Se puede observar tres intersecciones importantes correspondientes a los valores de pK_a . La especie H₃C⁺ predomina a pH muy ácidos, el zwitterion entre pH 2 y 5, el ion mayoritario HC⁻ en el intervalo $4 \leq \text{pH} \leq 10$. Finalmente el ion C²⁻ abunda a pH ≥ 9 .

En la **tabla 12**, a modo comparativo se reúne los valores de pK_a reportados en la literatura y los obtenidos en este trabajo.

Tabla 12. Constantes de acidez para el sistema H⁺-ácido glutámico, reportadas en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo en KCl 3,0 M a 25°C.

| Medio | M | °C | pK_{a1} | pK_{a2} | pK_{a3} | Método utilizado | Ref. |
|-------|-----|----|-----------|-----------|-----------|------------------|------------------------|
| KCl | 3,0 | 25 | 2,59(1) | 4,49(2) | 9,75(3) | <i>emf(H)</i> | 56 |
| KCl | 3,0 | 25 | 2,72(4) | 4,58(2) | 9,65(3) | <i>emf(H)</i> | En este trabajo |

Se observa que los valores obtenidos son muy similares entre sí.

5.2.3. Sistema H⁺ -cisteína (H₂C)

Mediante el análisis de los datos del sistema H⁺ –cisteína, se determinaron los valores de las constantes en términos de $\log \beta_{pOr}$ y pK_a en KCl 3,0 M, 25 °C, la **tabla 13** reúne los resultados obtenidos.

Tabla 13. Valores de $\log \beta_{pOr}$, para el sistema H⁺ - cisteína, en KCl 3,0 M a 25°C.

| REACCIÓN | $\log \beta_{pOr}$ |
|---|--------------------|
| $H_2C + H^+ \rightleftharpoons H_3C^+$ | 2,56(4) |
| $H_2C \rightleftharpoons HC^- + H^+$ | -8,22(3) |
| $H_2C \rightleftharpoons C^{2-} + 2H^+$ | -17,94(4) |
| Dispersion (σ) | 0,024 |
| pK_{a1} | 2,56(4) |
| pK_{a2} | 8,22(3) |
| pK_{a3} | 9,72(4) |

La **figura 14**, muestran los datos de Z_C en función del (pH) de este sistema, los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo el modelo, dado en la **tabla 13**. Se observa un excelente ajuste entre los datos con el modelo propuesto, acorde con el valor de $\sigma(Z_C)$ obtenido.

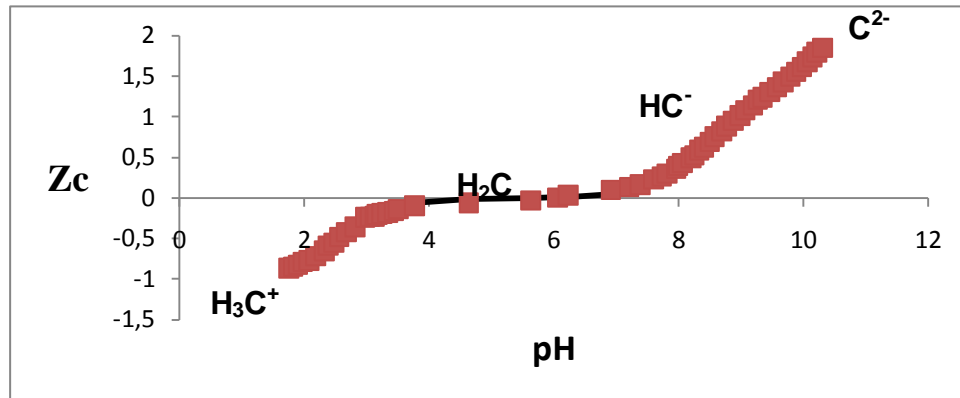


Figura 14. Datos de Z_c en función del (pH) del sistema H^+ -cisteína en KCl 3,0M a 25°C.

Al igual que en los casos anteriores, la especie H_2C está presente a $Z_c = 0$, esta especie es capaz de perder sucesivamente dos protones, uno en el intervalo $6 \leq \text{pH} \leq 8$ para formar HC^- y otro en el intervalo $9 \leq \text{pH} \leq 11$ para formar el ion C^{2-} . En la zona ácida este zwitterion se protona a $\text{pH} \leq 2$, formando la especie H_3C^+ .

Empleando los valores de las constantes de acidez dadas en la **tabla 13**, fueron contruidos los diagramas de distribución de especies, **figura 15**.

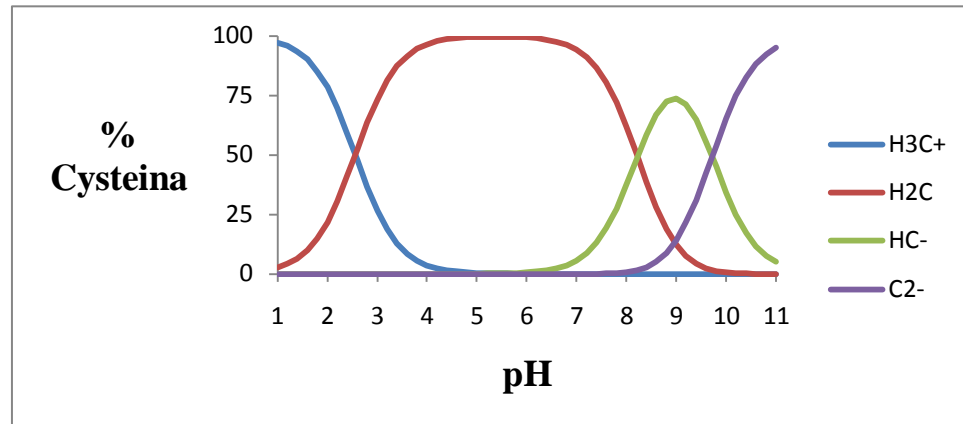


Figura 15. Diagrama de distribución de especies del sistema H⁺-cisteína en KCl 3,0M a 25°C.

Se puede observar tres intersecciones importantes correspondientes a los valores de pK_a . La especie H₃C⁺ predomina a pH muy ácidos, el zwitterion entre pH $2 \leq \text{pH} \leq 9$ y el ion HC⁻ en el intervalo $7 \leq \text{pH} \leq 11$. Finalmente el ion C²⁻ abunda a pH ≥ 9 .

La predominancia de la especie H₂C, es posible que se deba a la capacidad estabilizadora del grupo tiol, como se muestra en la **figura 16**.

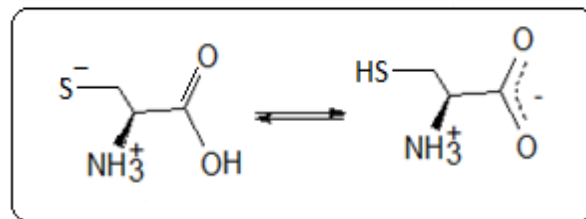


Figura 16. Equilibrio del zwitterion H₂C de la cisteína.

Este grupo tiol puede actuar como centro aniónico, debido a la capacidad que tiene el azufre de expandir su capa de valencia. Si se compara el pK_a del etanotiol, el cual es (10,6) con el del ácido acético ($pK_a = 4,74$), se puede concluir que la estabilización generada por la resonancia en el grupo carboxílico hace del COOH sea un grupo funcional más ácido.

A modo comparativo, la **tabla 14**, reúne los valores de pK_a reportados en la literatura y los obtenidos en este trabajo.

Tabla 14. Constantes de acidez para el sistema H^+ -cisteína, reportadas en la bibliografía y las obtenidas en este trabajo bajo las mismas condiciones.

| Medio | M | °C | pK_{a1} | pK_{a2} | pK_{a3} | Ref. |
|-------|-----|----|-----------|-----------|-----------|------------------------|
| KCl | 3,0 | 25 | 2,21(1) | 8,51(1) | 10,50 (2) | 36 |
| KCl | 3,0 | 25 | 2,56(4) | 8,22(3) | 9,72(4) | En este trabajo |

Al comparar las constantes de acidez obtenidas con las reportadas en la bibliografía, se observan cierta concordancia con los valores reportados en éste trabajo, las diferencias existentes pueden ser atribuidas a la metodología empleada, en cada caso.

5.2.4. Sistema H^+ - histidina (HC)

Los datos del sistema H^+ - histidina, similarmente a los casos anteriores fueron analizados con el programa LETAGROP, la **tabla 15**, reúne los resultados de las constantes de acidez en términos de $\log \beta_{p0r}$ y pK_a .

Tabla 15. Valores de $\log \beta_{p0r}$, para el sistema H^+ - histidina, en KCl 3,0 M a 25°C.

| REACCIÓN | $\log \beta_{p0r}$ |
|--|--------------------|
| $HC + H^+ \rightleftharpoons H_2C^+$ | 6,67(4) |
| $HC + 2H^+ \rightleftharpoons H_3C^{2+}$ | 9,32(7) |
| $HC \rightleftharpoons C^- + H^+$ | -9,40(5) |
| Dispersion (σ) | 0,035 |
| pK_{a1} | 2,65(8) |
| pK_{a2} | 6,67(4) |
| pK_{a3} | 9,40(5) |

La **figura 17** muestra los resultados en términos de la función $Z_c(pH)$.

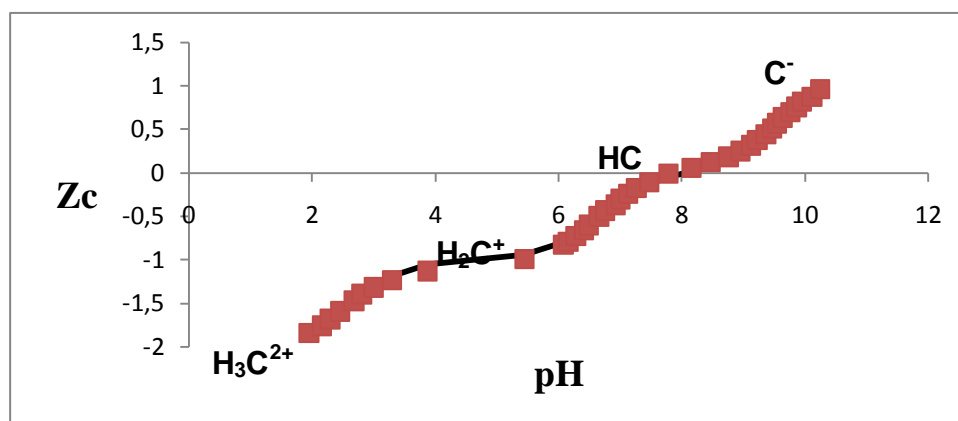


Figura17. Datos de Z_c en función del (pH) del sistema H^+ -histidina en KCl 3,0M a 25°C.

Se observa que las especies H_3C^{2+} , H_2C^+ se forman a pH muy ácidos por la protonación sucesiva del zwitterion HC , éste es capaz de perder el protón y formar la especie C^- a $pH \geq 8$.

Empleando los valores de las constantes de acidez dadas en la **tabla 15**, fueron contruidos los diagramas de distribución de especies, **figura 18**.

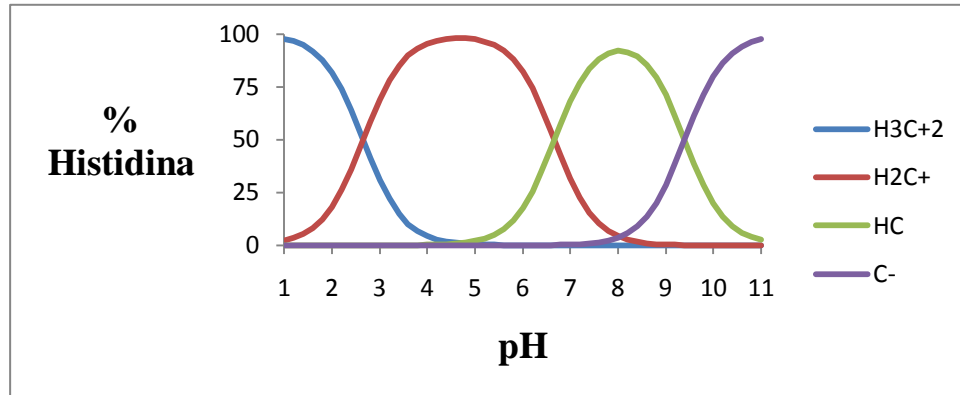


Figura 18. Diagrama de distribución de especies del sistema H⁺-histidina en KCl 3,0M a 25°C.

Se observa tres intersecciones correspondientes a los pK_a (2,65, 6,67 y 9,40). La especie H₃C²⁺, predomina e pH muy ácidos. La más abundante es la H₂C⁺, predominante en un amplio intervalo $2 \leq \text{pH} \leq 8$, el zwitterion abunda en la zona de $2 \leq \text{pH} \leq 8$ y finalmente el ión C⁻, predomina en la zona muy alcalina.

En la **tabla 16** se pueden encontrar los valores de pK_a para el sistema H⁺ - histidina encontrados en la bibliografía y los obtenidos en éste trabajo.

Tabla 16. Valores de pK_a para el sistema H^+ - histidina encontrados en la bibliografía y los obtenidos en éste trabajo en similares condiciones, KCl 3,0 M, 25 °C.

| pK_{a1} | pK_{a2} | pK_{a3} | Dispersión (3σ)(Z_c) | Ref. |
|-----------|-----------|-----------|--------------------------------------|----------------------------|
| 2,27(3) | 6,62(1) | 9,97(3) | 0,028 | 62 |
| 2,38(2) | 6,75(1) | 9,56(1) | 0,014 | 63 |
| 2,11(6) | 6,51(2) | 9,34(2) | 0,014 | 64 |
| 2,40(2) | 6,67(1) | 9,43(1) | 0,014 | 65 |
| 2,65(8) | 6,67(4) | 9,40(5) | 0,035 | En este trabajo |

Se observa similitud entre los valores obtenidos y los reportados.

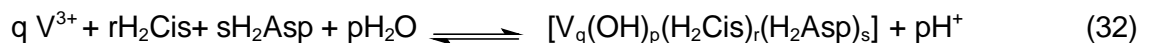
5.3. Complejos ternarios, V (III)-cisteína-ácido aspártico, V(III)-cisteína-ácido glutámico y V(III)-cisteína-histidina.

Para el estudio de la formación de complejos ternarios de los sistemas V (III)-cisteína-ácido aspártico, V (III)-cisteína-ácido glutámico y V (III)-cisteína-histidina, fue empleado el intervalo $1 < \text{pH} < 6$, pues a partir de $\text{pH} = 7$, se observó una turbidez en la disolución e inestabilidad de los potenciales medidos.

Los datos fueron analizados empleando los programas LETAGROP y LETAGROP/FONDO,^[85] minimizando las funciones $Z_B(\text{pH})$, $Z_C(\text{pH})$, $Z_{Bf}(\text{pH})$ y $Z_{Cf}(\text{pH})$.

5.3.1. Sistema V (III) – cisteína – ácido aspártico

El cálculo de las constantes de formación se realizó de acuerdo al esquema de reacción (32).



En la **tabla 17** se muestran las constantes de formación en términos de **log** β_{pqrs} obtenidos para este sistema.

Tabla 17. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqrs}$ para el sistema ternario V (III) – cisteína – ácido aspártico, en KCl 3,0 M a 25 °C, utilizando las funciones Z_B , Z_C , Z_{Bf} y Z_{Cf} .

| Reacción | $\log \beta_{pqrs}$ | $\log \beta_{pqrs}$ | $\log \beta_{pqrs}$ | $\log \beta_{pqrs}$ |
|--|---------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| | Z_B | Z_C | $Z_{B \text{ fondo}}$ | $Z_{C \text{ fondo}}$ |
| $V^{3+} + H_2Cis + H_2Asp \rightleftharpoons [V(H_2Cis)(HAsp)]^{2+} + H^+$ | 14,41(9) | 14,43(9) | 14,40(9) | 14,41(9) |
| $V^{3+} + H_2Cis + H_2Asp \rightleftharpoons [V(Hcis)(HAsp)]^+ + 2H^+$ | 11,7(2) | 11,6(2) | 11,7(2) | 11,6(2) |
| $V^{3+} + H_2Cis + H_2Asp \rightleftharpoons [V(Hcis)(Asp)] + 3H^+$ | 9,03(8) | 9,04(9) | 9,03(8) | 9,06(9) |
| $V^{3+} + H_2Cis + H_2Asp \rightleftharpoons [V(Cis)(Asp)]^- + 4H^+$ | 5,1(1) | 5,2(1) | 5,1(1) | 5,2(2) |
| $V^{3+} + H_2Cis + H_2Asp \rightleftharpoons [V(Cis)(Asp)(OH)]^{2-} + 5 H^+$ | 0,7(1) | 0,9(1) | 0,7(1) | 0,9(1) |
| Dispersión $\sigma(Z)$ | 0,094 | 0,059 | 0,094 | 0,068 |

Se observa que la menor dispersión de los datos se obtuvo al minimizar la función Z_C . Los valores de las constantes obtenidas son muy similares entre sí.

Las **figuras 19-22**, muestran los resultados de cada una de las funciones dados en la tabla anterior. Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida empleando el modelo y las constantes dadas en la **tabla 17**. Se observa un buen ajuste de los datos con el modelo propuesto.

Fueron empleadas dos relaciones en el sistema V(III) – cisteína – ácido aspártico, **R** = 1:1:2 y 1:2:1.

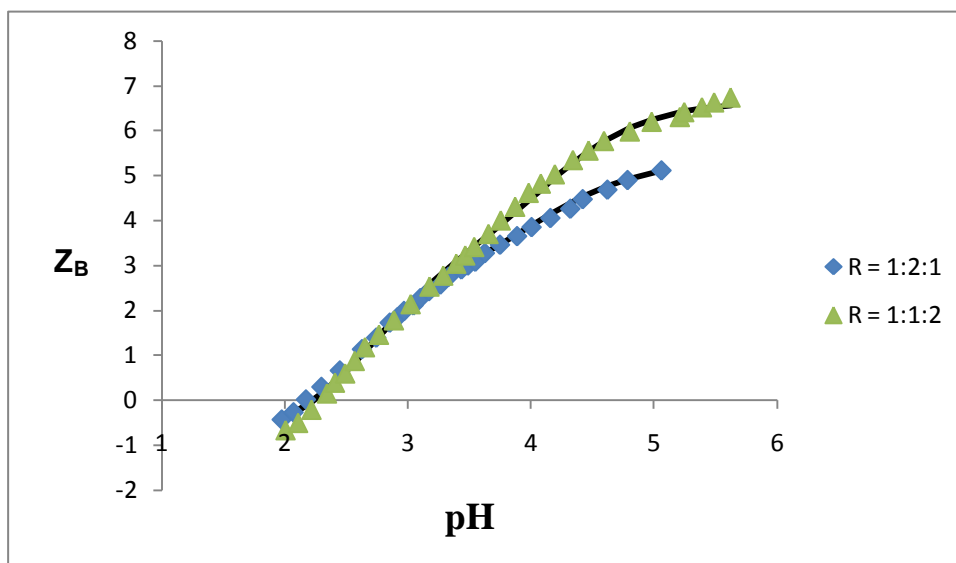


Figura 19. Datos de Z_B en función del (pH) para el sistema V (III)-cisteína –ácido aspártico, obtenidos en KCl 3,0 M a 25 °C.

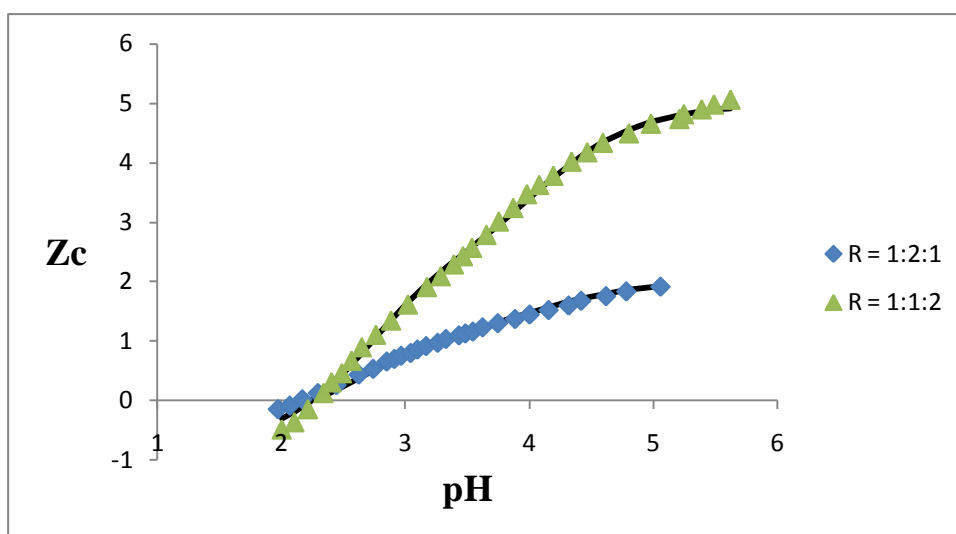


Figura 20. Datos de Z_c en función del (pH) para el sistema V(III)-cisteína –ácido aspártico, obtenidos en KCl 3,0 M a 25 °C.

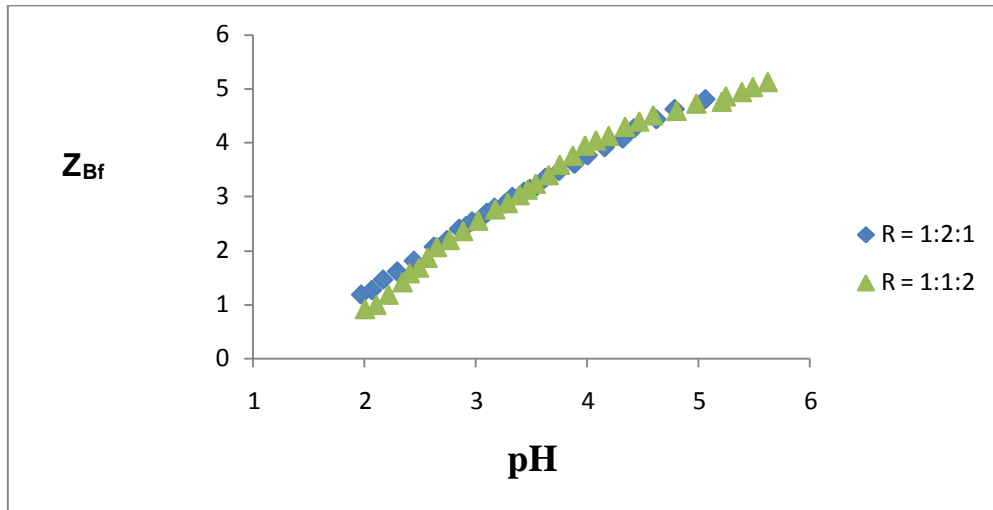


Figura 21. Datos de Z_{Bf} en función del (pH) para el sistema V(III)-cisteína –ácido aspártico, obtenidos en KCl 3,0 M a 25 °C.

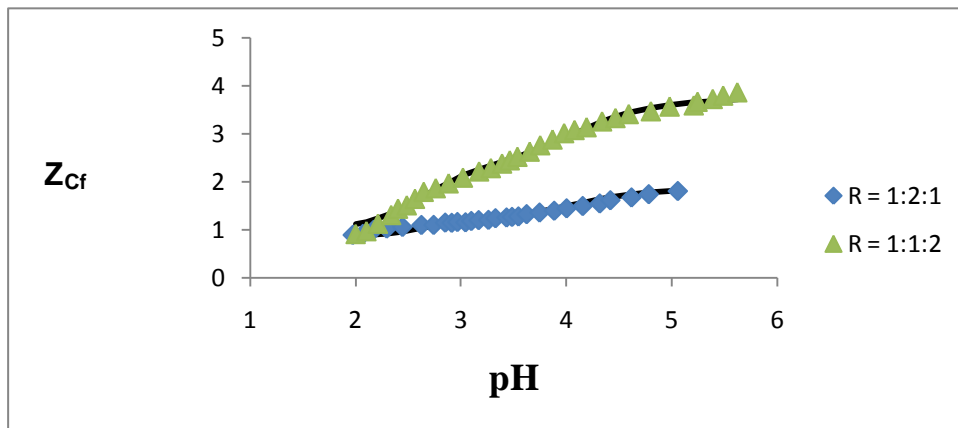


Figura 22. Datos de Z_{Cf} en función del (pH) para el sistema V(III)-cisteína –ácido aspártico, obtenidos en KCl 3,0 M a 25 °C.

En las figuras anteriores se observa un muy buen ajuste de los datos con el modelo propuesto en la **tabla 17**.

Con los valores obtenidos en la **tabla 17**, fueron construidos los diagramas de distribución de especies de éste sistema, para cada una de las relaciones ligando:

metal empleadas. En este caso se empleo una concentración de metal **B**= 2mM, figuras 23, 24 y 25.

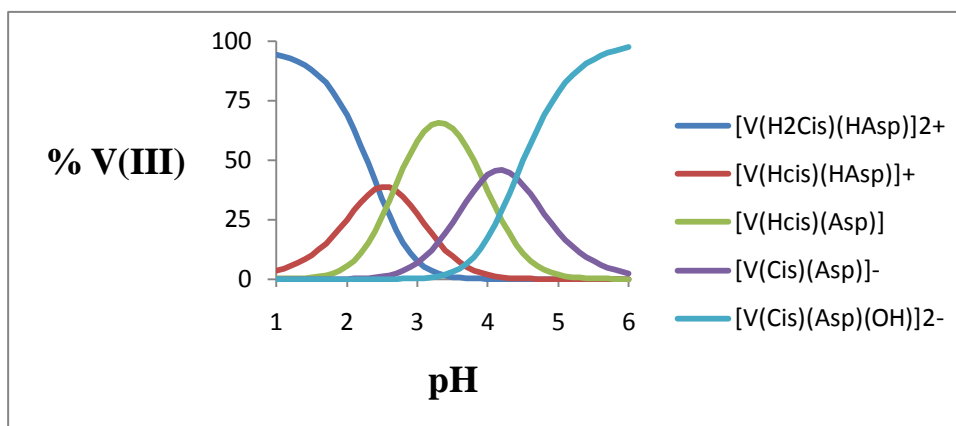


Figura 23. Diagrama de distribución de especies del sistema V(III)-cisteína-ácido aspártico, **B** = 2mM, **R**= 1:1:1.

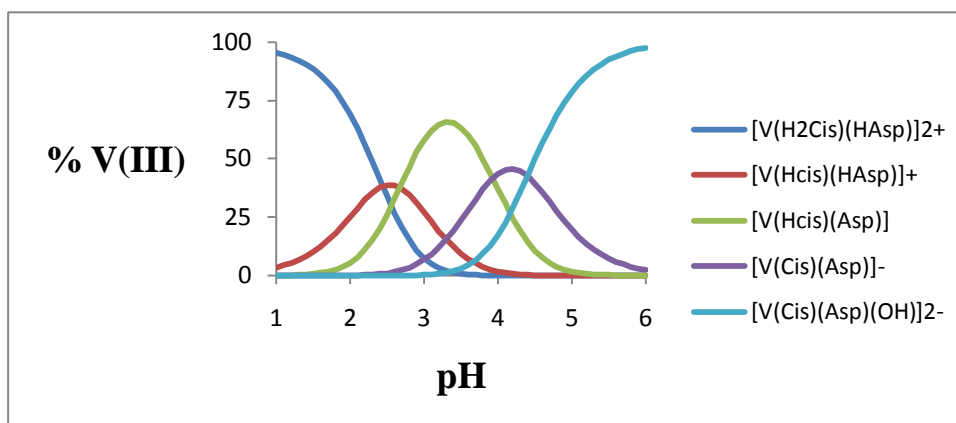


Figura 24. Diagrama de distribución de especies del sistema V(III)-cisteína-ácido aspártico, **B** = 2mM, **R**= 1:1:2.

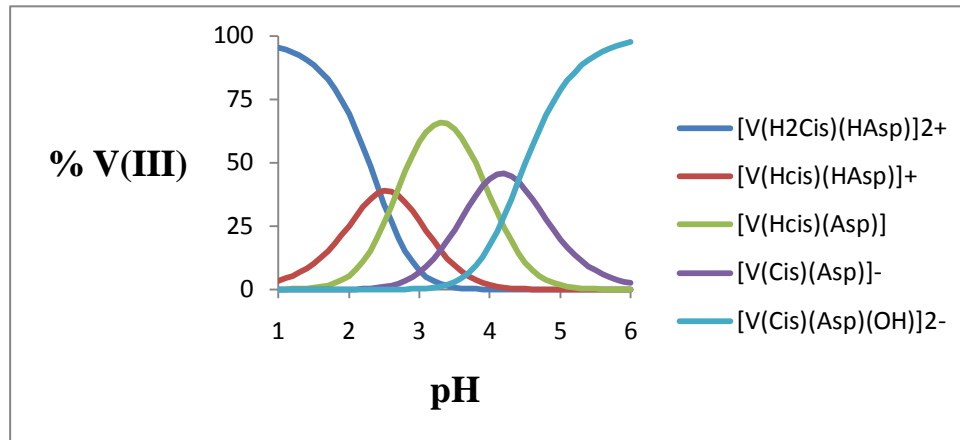


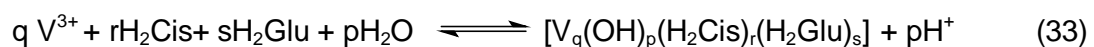
Figura 25. Diagrama de distribución de especies del sistema V(III)-cisteína-ácido aspártico, $B = 2\text{mM}$, $R = 1:2:1$.

Se observa que para la relación $R = 1:1:1$, **figura 23**, el complejo más abundante en el intervalo $1 \leq \text{pH} \leq 3$ es la especie $[\text{V}(\text{H}_2\text{cis})(\text{HAsp})]^{2+}$, también en esta zona y hasta $\text{pH} = 4$, abunda la especie $[\text{V}(\text{Hcis})(\text{HAsp})]^+$. Entre $\text{pH} 2$ y 5 predomina el complejo neutro $\text{V}(\text{Hcis})(\text{Asp})$. Las especies $[\text{V}(\text{cis})(\text{Asp})]^-$ y $[\text{V}(\text{cis})(\text{Asp})(\text{OH})]^{2-}$ abundan a $\text{pH} \geq 3,5$. Al pasar a la relación $1:1:2$, **figura 24**, y luego a $R = 1:2:1$, **figura 25**, el diagrama no muestra ninguna modificación, la proporción de las especies permanecen igual.

5.3.2. Sistema V(III)- cisteína-ácido glutámico

El análisis de los datos fue realizado empleando el programa LETAGROP.^[84] empleando el nivel de reacciones (33). Solo fueron minimizadas las funciones Z_B y Z_C .

Para éste sistema fue empleado el siguiente esquema de reacciones (33).



La **tabla 18** muestra los complejos formados y los valores de las constantes de formación $\log \beta_{pqrs}$ obtenidos para el sistema ternario V(III) – cisteína – ácido glutámico.

Tabla 18. Constantes de formación, $\log \beta_{pqrs}$ para el sistema ternario V (III) – cisteína – ácido glutámico, en KCl 3,0 M a 25 °C, utilizando las funciones Z_B , Z_C .

| Reacción | $\log \beta_{pqrs}$ Z_B | $\log \beta_{pqrs}$ Z_C |
|--|------------------------------|------------------------------|
| $V^{3+} + H_2Cis + H_2Glu \rightleftharpoons [V(H_2Cis)(HGlu)]^{2+} + H^+$ | 14,55(6) | 14,59(6) |
| $V^{3+} + H_2Cis + H_2Glu \rightleftharpoons [V(HCis)(HGlu)]^+ + 2H^+$ | 11,79(8) | 11,78(9) |
| $V^{3+} + H_2Cis + H_2Glu \rightleftharpoons [V(Cis)(HGlu)] + 3H^+$ | 8,49(6) | 8,58(6) |
| $V^{3+} + H_2Cis + H_2Glu \rightleftharpoons [V(Cis)(HGlu)(OH)]^- + 4H^+$ | 3,96(7) | 4,11(7) |
| Dispersión $\sigma(Z)$ | 0,090 | 0,058 |

Las **figuras 26** y **27**, muestran los resultados de cada análisis de las funciones $Z_B(\text{pH})$ y $Z_C(\text{pH})$. Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida empleando el modelo y las constantes dadas en la **tabla 18**. Se observa un buen ajuste de los datos con el modelo propuesto. Fueron empleadas las tres relaciones $R = 1:1:1$, $1:1:2$ y $1:2:1$.

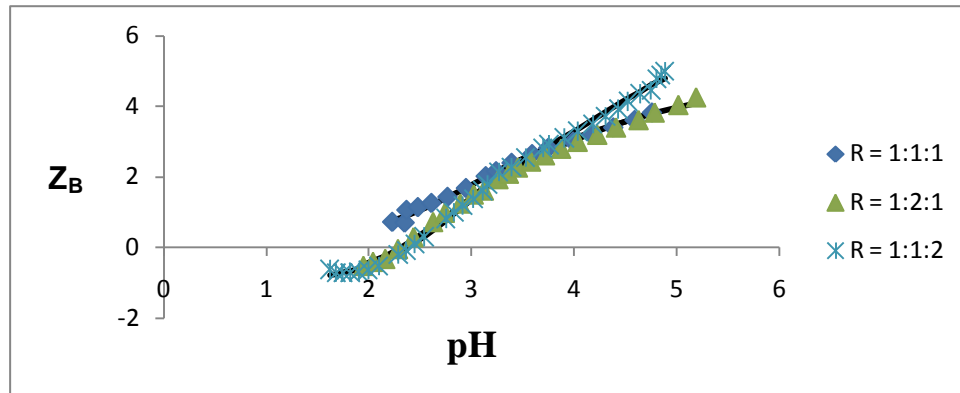


Figura 26. Datos de Z_B en función del (pH) para el sistema V (III)-cisteína –ácido glutámico obtenidos en KCl 3,0 M a 25 °C.

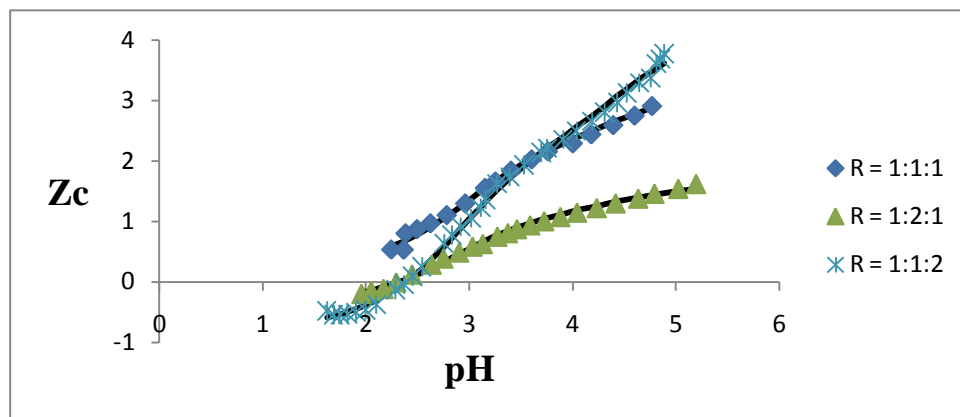


Figura 27. Datos de Z_C en función del (pH) para el sistema V (III)-cisteína –ácido glutámico obtenidos en KCl 3,0 M a 25 °C.

A partir de las constantes dadas en la tabla anterior fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de este sistema, **figuras 28, 29 y 30**, empleando una concentración de metal $B = 2$ mM y las relaciones R , (1:1:1); (1:1:2) y (1:2:1).

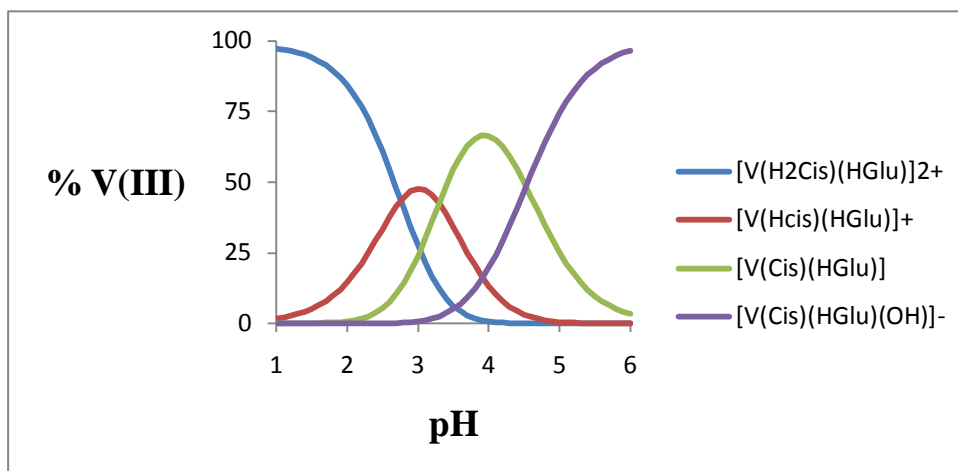


Figura 28. Diagrama de distribución de especies del sistema V(III)-cisteína-acido glutámico, **B** = 2mM, **R**= 1:1:1.

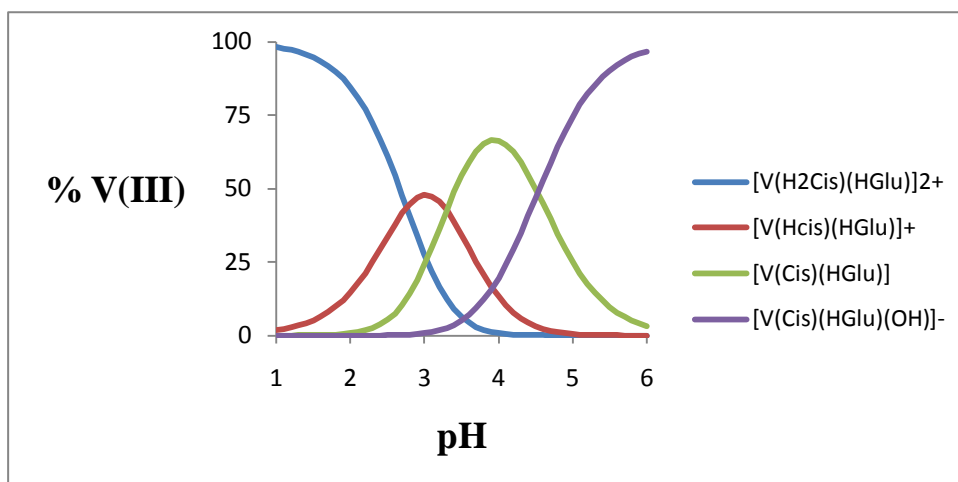


Figura 29. Diagrama de distribución de especies del sistema V(III)-cisteína-acido glutámico, **B** = 2mM, **R**= 1:1:2.

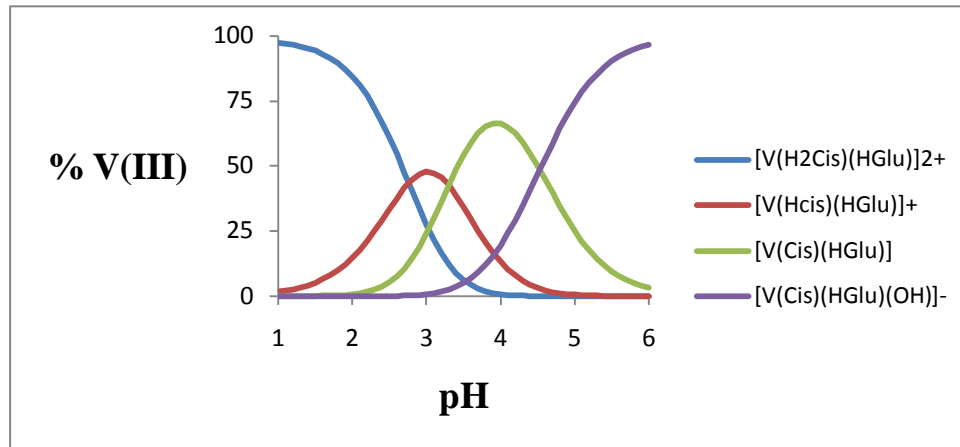
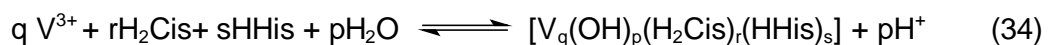


Figura 30. Diagrama de distribución de especies del sistema V(III)-cisteína-acido glutámico, **B** = 2mM, **R**=1:2:1.

Se observa que para la relación **R**= 1:1:1, **figura 28**, el complejo más abundante en el intervalo $1 \leq \text{pH} \leq 4$ es la especie $[\text{V}(\text{H}_2\text{cis})(\text{HGlu})]^{2+}$, también en esta zona y hasta $\text{pH} = 5$, abunda la especie $[\text{V}(\text{Hcis})(\text{HGlu})]^+$. Entre $\text{pH} 2,5$ y 6 predomina el complejo neutro $\text{V}(\text{Hcis})(\text{Glu})$. La especie $[\text{V}(\text{cis})(\text{HGlu})]^-$ abunda en la zona de $\text{pH} \geq 4,5$. Al pasar a la relación 1:1:2, **figura 29**, y luego a **R**= 1:2:1, **figura 30**, el diagrama no muestra ninguna modificación, la proporción de las especies permanecen igual.

5.3.3. Sistemas V (III)- cisteína- histidina

Finalmente para el sistema V(III)- cisteína-histidina, el análisis de datos, fue realizado similarmente a los casos anteriores, minimizando las funciones $Z_B(\text{pH})$, $Z_C(\text{pH})$, $Z_{Bf}(\text{pH})$ y $Z_{Cr}(\text{pH})$ empleando el nivel de reacciones (34).



La **tabla 19** muestra los complejos formados y los valores de las constantes de formación $\log \beta_{pqrs}$ obtenidos para el sistema ternario V(III) – cisteína – histidina.

Tabla 19. Constantes de formación, $\log \beta_{pqrs}$ para el sistema ternario V (III) – cisteína – histidina, en KCl 3,0 M a 25 °C, utilizando las funciones Z_B , Z_C , $Z_{B \text{ fondo}}$, $Z_{C \text{ fondo}}$.

| Reacción | $\log \beta_{pqrs}$ | $\log \beta_{pqrs}$ | $\log \beta_{pqrs}$ | $\log \beta_{pqrs}$ |
|--|---------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|
| | Z_B | Z_C | $Z_{B \text{ fondo}}$ | $Z_{C \text{ fondo}}$ |
| $V^{3+} + H_2Cis + HHis \rightleftharpoons [V(HCis)(HHis)]^{2+} + H^+$ | 17,87(7) | 17,93(6) | 17,87(7) | 17,88(7) |
| $V^{3+} + H_2Cis + HHis \rightleftharpoons [V(HCis)(His)]^+ + 2H^+$ | 14,44(5) | 14,39(5) | 14,44(5) | 14,39(6) |
| $V^{3+} + H_2Cis + HHis \rightleftharpoons [V(Cis)(His)] + 3H^+$ | 9,87(8) | 9,88(7) | 9,88(8) | 9,86(8) |
| $V^{3+} + H_2Cis + HHis \rightleftharpoons [V(Cis)(His)(OH)]^- + 4H^+$ | 5,05(6) | 5,03(5) | 5,05(6) | 5,04(6) |
| Dispersión (σ) | 0,090 | 0,055 | 0,089 | 0,061 |

Se observa que la menor dispersión de los datos se obtuvo al minimizar la función Z_C . Los valores de las constantes obtenidas son muy similares entre sí.

Las **figuras 31-34**, muestran los resultados de cada una de las funciones dados en la tabla anterior. Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida empleando el modelo y las constantes dadas en la **tabla 19**. Se observa un buen ajuste de los datos con el modelo propuesto.

Fueron empleadas dos relaciones en el sistema V(III) – cisteína – ácido aspártico, $R = 1:1:1$, $1:1:2$ y $1:2:1$.

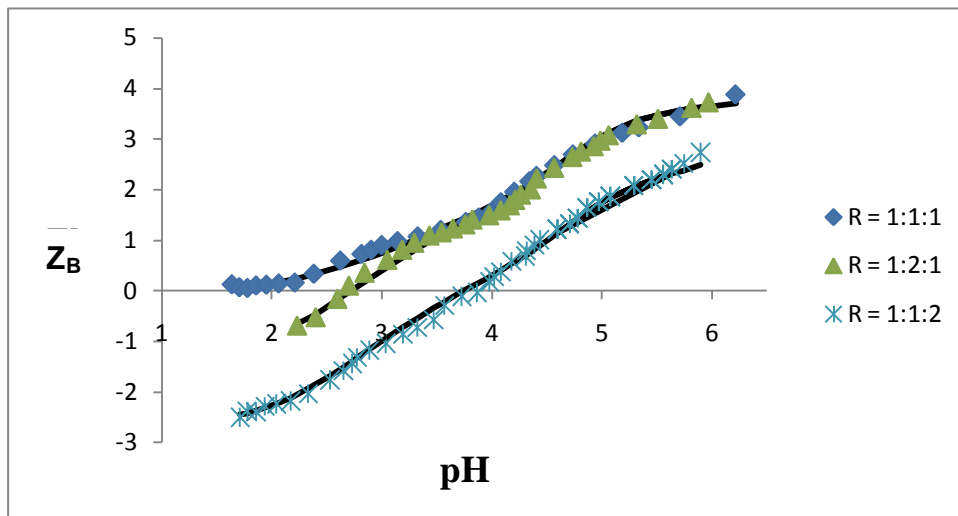


Figura 31. Datos de Z_B en función del (pH) para el sistema V(III)-cisteína –histidina.

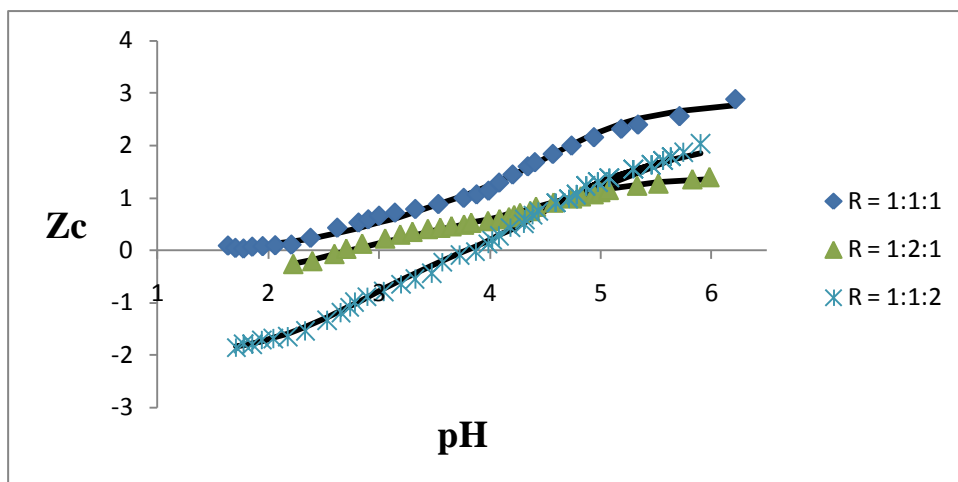


Figura 32. Datos de Z_c en función del (pH) para el sistema V(III)-cisteína –histidina.

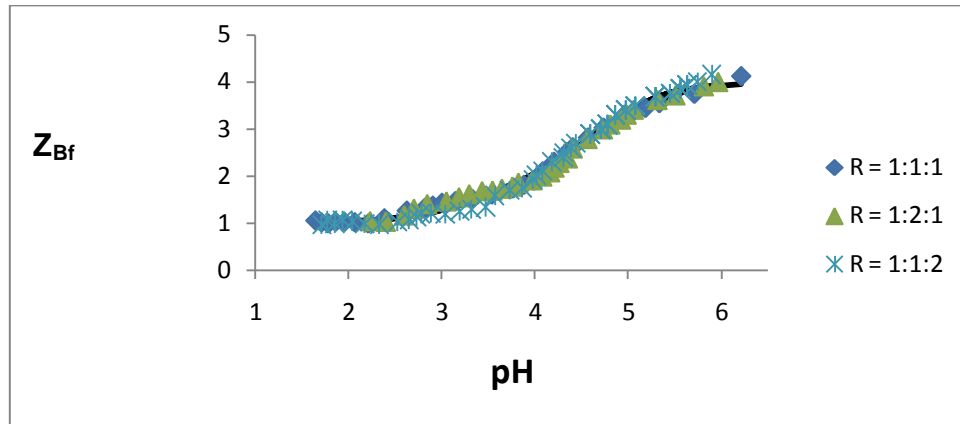


Figura 33. Datos de Z_{Bf} fondo en función del (pH) para el sistema V(III)-cisteína-histidina.

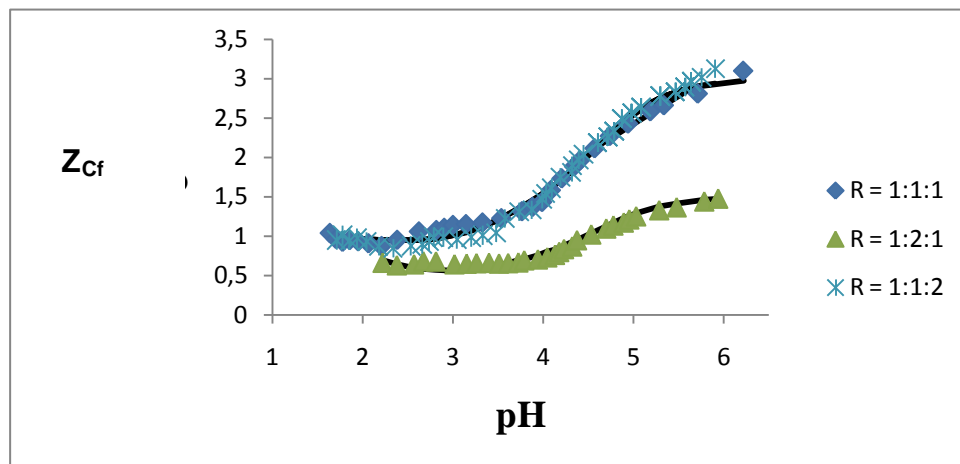


Figura 34. Datos de Z_{Cf} fondo en función del (pH) para el sistema V(III)-cisteína-histidina.

Se observa un buen ajuste de los datos con el modelo propuesto. Fueron empleadas las tres relaciones $R = 1:1:1$, $1:1:2$ y $1:2:1$.

Con los valores obtenidos en la **tabla 19**, fueron construidos los diagramas de distribución de especies de éste sistema, para cada una de las relaciones R . Al igual que en los casos anteriores, se empleó una concentración de metal $B = 2\text{mM}$, y las diversas relaciones R , ($1:1:1$); ($1:1:2$) y ($1:2:1$), **figuras 35, 36 y 37**.

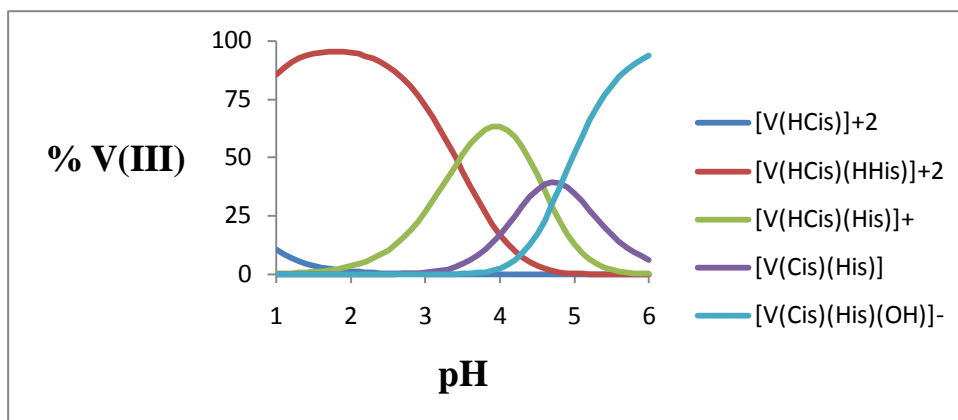


Figura 35. Diagrama de distribución de especies del sistemas V(III)-cisteína-histidina $B=2\text{mM}$, $R=1:1:1$.

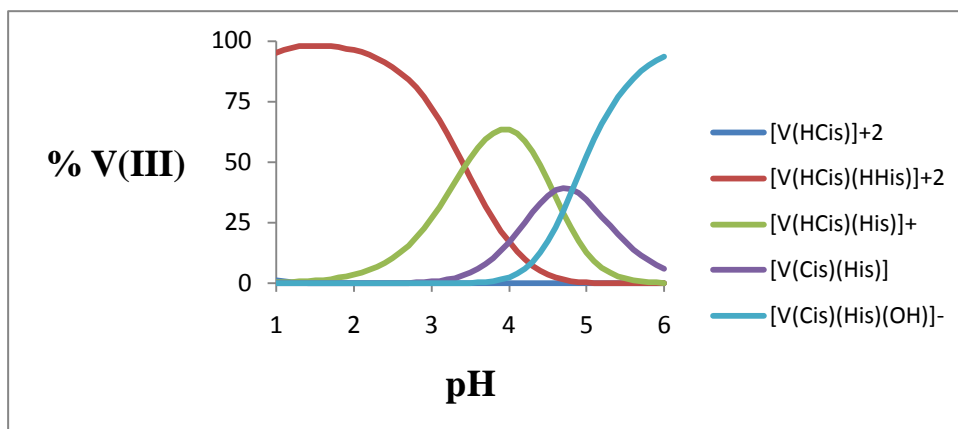


Figura 36. Diagrama de distribución de especies del sistemas V(III)-cisteína-histidina $B=2\text{mM}$, $R=1:1:2$.

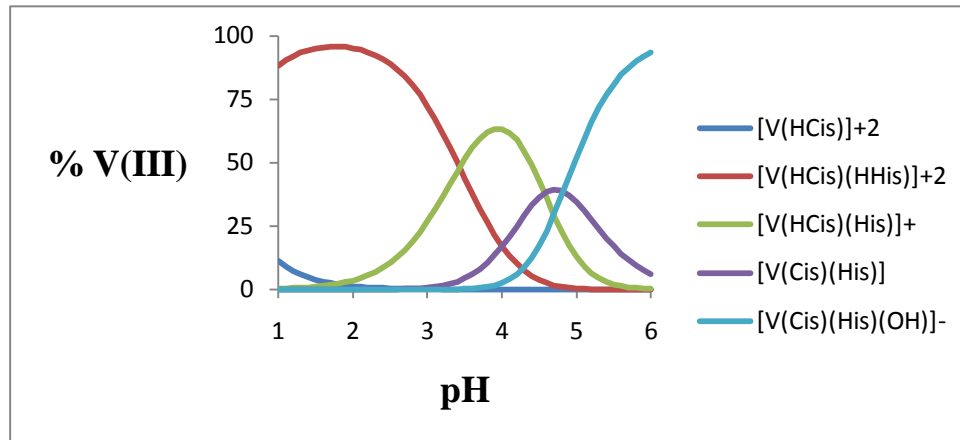


Figura 37. Diagrama de distribución de especies del sistemas V(III)-cisteína-histidina $B= 2\text{mM}$, $R= 1:2:1$.

Se observa que para la relación $R= 1:1:1$, **figura 35**, el complejo más abundante en el intervalo $1 \leq \text{pH} \leq 5$ es la especie $[\text{V}(\text{Hcis})(\text{HHis})]^{2+}$. A $\text{pH} > 2,5$ predomina la especie $[\text{V}(\text{Hcis})(\text{His})]^+$. Entre $\text{pH} 3,5$ y 6 se forman los complejos neutro $\text{V}(\text{Hcis})(\text{his})$ y $[\text{V}(\text{cis})(\text{His})(\text{OH})]^-$. Al pasar a la relación $1:1:2$, **figura 36**, y luego a $R= 1:2:1$, **figura 37**, el diagrama no muestra ninguna modificación, la proporción de las especies permanecen igual.

A continuación y a modo comparativo, la **tabla 20** reúne, los complejos ternarios y sus respectivas constantes obtenidas en este trabajo, para todos los sistemas estudiados.

Tabla 20. Comparación de los complejos y sus constantes de formación, de los sistemas ternarios H^+ - V(III)-H₂Cis-H₂Asp, H^+ - V(III)-H₂Cis-H₂Glu, H^+ - V(III)-H₂Cis-His.

| Sistemas Ternarios | Complejos | log β_{pqrs} |
|---|--|--------------------------------------|
| V(III)-H₂Cis-H₂Asp | $[V(H_2Cis)(HAsp)]^{2+}$ | 14,43(9) |
| | $[V(HCis)(HAsp)]^+$ | 11,6(2) |
| | $[V(HCis)(Asp)]$ | 9,04(9) |
| | $[V(Cis)(Asp)]^-$ | 5,2(1) |
| | $[V(Cis)(Asp)(OH)]^{2-}$ | 0,9(1) |
| | Dispersión $\sigma(Z_c)$ | 0,059 |
| V(III)-H₂Cis-H₂Glu | $[V(H_2Cis)(HGlu)]^{2+}$ | 14,59(6) |
| | $[V(HCis)(HGlu)]^+$ | 11,78(9) |
| | $[V(Cis)(HGlu)]$ | 8,58(6) |
| | $[V(Cis)(HGlu)(OH)]^-$ | 4,11(7) |
| | Dispersión $\sigma(Z_c)$ | 0,058 |
| V(III)-H₂Cis-HHis | $[V(HCis)(HHis)]^{2+}$ | 17,93(6) |
| | $[V(HCis)(His)]^+$ | 14,39(5) |
| | $[V(Cis)(His)]$ | 9,88(7) |
| | $[V(Cis)(His)(OH)]^-$ | 5,03(5) |
| | Dispersión $\sigma(Z_c)$ | 0,055 |

Se observa bastante similitud entre los sistemas V(III)-H₂Cis-Asp, V(III)-H₂Cis-H₂Glu y V(III)-H₂Cis-HHis, en cuanto al tipo de complejos que se forman.

6. CONCLUSIONES

- ✓ Se lograron determinar las constantes de acidez de los ligandos ácido aspártico, ácido glutámico, cisteína e histidina siendo los valores obtenidos muy similares a los reportados por la literatura: $\text{H}_3\text{C}^+/\text{H}_2\text{C}$ $pK_{a1} = 2,60(4)$, $\text{H}_2\text{C}/\text{HC}^-$ $pK_{a2} = 4,08(2)$, $\text{HC}^-/\text{C}^{2-}$ $pK_{a3} = 9,78(3)$ **para el ácido aspártico**; $\text{H}_3\text{C}^+/\text{H}_2\text{C}$ $pK_{a1} = 2,72(4)$, $\text{H}_2\text{C}/\text{HC}^-$ $pK_{a2} = 4,58(2)$, $\text{HC}^-/\text{C}^{2-}$ $pK_{a3} = 9,65(3)$ **para el ácido glutámico**; $\text{H}_3\text{C}^+/\text{H}_2\text{C}$ $pK_{a1} = 2,56(4)$, $\text{H}_2\text{C}/\text{HC}^-$ $pK_{a2} = 8,22(3)$, $\text{HC}^-/\text{C}^{2-}$ $pK_{a3} = 9,72(4)$ **para la cisteína**; $\text{H}_3\text{C}^{2+}/\text{H}_2\text{C}^+$ $pK_{a1} = 2,65(8)$, $\text{H}_2\text{C}^+/\text{HC}$ $pK_{a2} = 6,67(4)$, HC/C^- $pK_{a3} = 9,40(5)$ **para la histidina**.

- ✓ Mediante las medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$, se lograron obtener los complejos ternarios y las constantes de formación para los sistemas $\text{H}^+ - \text{V(III)} -$ cisteína-ácido aspártico, $\text{H}^+ - \text{V(III)} -$ cisteína-ácido glutámico, $\text{H}^+ - \text{V(III)} -$ cisteína-histidina en solución acuosa de KCl 3,0 M a 25 °C. A continuación se muestran los complejos obtenidos y sus respectivas constantes de formación para cada sistema.
 - **Para el sistema V(III) – ácido aspártico (H_2C);** $[\text{V}(\text{H}_2\text{Cis})(\text{HAsp})]^{2+}$ ($\log \beta_{pqr} = 14,43(9)$), $[\text{V}(\text{HCis})(\text{HAsp})]^+$ ($\log \beta_{pqr} = 11,6(2)$), $[\text{V}(\text{HCis})(\text{Asp})]$ ($\log \beta_{pqr} = 9,04(9)$), $[\text{V}(\text{Cis})(\text{Asp})]^-$ ($\log \beta_{pqr} = 5,2(1)$), $[\text{V}(\text{Cis})(\text{Asp})(\text{OH})]^{2-}$ ($\log \beta_{pqr} = 0,9(1)$).

 - **Para el sistema V(III) – ácido glutámico (H_2C);** $[\text{V}(\text{H}_2\text{Cis})(\text{HGlu})]^{2+}$ ($\log \beta_{pqr} = 14,59(6)$), $[\text{V}(\text{HCis})(\text{HGlu})]^+$ ($\log \beta_{pqr} = 11,78(9)$), $[\text{V}(\text{Cis})(\text{HGlu})]$ ($\log \beta_{pqr} = 8,58(6)$), $[\text{V}(\text{Cis})(\text{HGlu})(\text{OH})]^-$ ($\log \beta_{pqr} = 4,11(7)$).

 - **Para el sistema V(III) – histidina (HC);** $[\text{V}(\text{HCis})(\text{HHis})]^{2+}$ ($\log \beta_{pqr} = 17,93(6)$), $[\text{V}(\text{HCis})(\text{His})]^+$ ($\log \beta_{pqr} = 14,39(5)$), $[\text{V}(\text{Cis})(\text{His})]$ ($\log \beta_{pqr} = 9,88(7)$), $[\text{V}(\text{Cis})(\text{His})(\text{OH})]$, ($\log \beta_{pqr} = 5,03(5)$).

7. BIBLIOGRAFIA

- [1]. Cintas, Pedro, *Angewandte Chemie International Edition*, 43, 5888. (2004).
- [2]. Sefström, N. G. (1831). «Ueber das Vanadin, ein neues Metall, gefunden im Stangeneisen von Eckersholm, einer Eisenhütte, die ihr Erz von Taberg in Småland bezieht». *Annalen der Physik und Chemie* 97, 43. (1831).
- [3]. Roscoe, Henry E. «Researches on Vanadium. Part II. ». *Proceedings of the Royal Society of London* 18, 37. (1869-1870).
- [4]. Marden, J. W. «Vanadium». *Industrial and Engineering Chemistry* 19, 786. (1927)
- [5]. Betz, Frederick. *Managing Technological Innovation: Competitive Advantage from Change*. Wiley - IEEE.158–159. (2003).
- [6]. F.Cotton y Wilkinson. *Química Inorgánica Avanzada*. Editorial Limusa S.A.C.V., México, 841. (2005).
- [7]. M.L.Araujo. *Complejos de vanadio y ácidos aminopolicarboxílicos.1.Sistemas H⁺-VO²⁺-NTA, TEG*, Facultad de Ciencias UCV. (1986).
- [8]. L.V. Boas, J. C. Poeso, Vanadium, en G. Wilkinson (Ed.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol.3, 487 (1.987).
- [9]. F. Cotton y G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*. 5° Ed., Limusa, México (1988).
- [10]. Pourbaix: *Atlas of Electrochem. Equil. In Aqueous Sol.*, Per Press.5ta ed, 240(1966).

- [11]. j.Selbin: The Chemistry of Oxovanadium (IV), Chem. Rev Vol.65, 154(1965).
- [12]. Kan Kanamori, Coordination Chemistry Reviews 237, 147–161 (2003).
- [13]. Malley y Mellor: Nature, 159, 349, (1947).
- [14].Irving and Willians: Nature, 162,746(1948).
- [15].F. Brito y M. L. Araujo. Aportación al estudio de complejos de Be(II) con aminoácidos(2004).
- [16]. Melchior, Marco.; Retting, Steven.; Liboiron, Barry.; Thompson, Katherine.; Yuen, Violet.; Mc Neill, John.; Orvig, Chris. *Inorg. Chem.* 40, 4686-4690, (2001).
- [17]. Thompson, Catherine.; Orvig, Chris. Coordination Chemistry Reviews. 221, 1033-1053, (2001).
- [18]. J. Gandeboeuf y P. Souchay, *J. Chim. Phys.*, 56, 358 (1959).
- [19].R. Trujillo y F. Brito: An.Fis.Quim., 53B, 441(1957).
- [20].Burkin: The Stabilities of Complex Compounds, Quart.Rew. 5,1(1951).
- [21]. Jezowska - Trzebiatowska y X. Wajda, *Bull. Polon. Sci.*, 6, 249 (1954).
- [22]. A. Lybing, Arkiv kemi,6,21 (1953); Boeri y J. Ehrenberg, *Arch. Biochem. Biophys.*, 50, 404 (1954).

- [23]. R.D.Gillardandj.A.McCleverty: *Comprehensive Coordination Chemistry*, 3,454 (1987)
- [24]. F.Cotton and G.Wilkison: "Química Inorgánica Avanzada 4ta Edición (1993).
- [25]. L. G. Wade, JR. *Química Orgánica*, Quinta Edición, Editorial Pearson Educación, S. A., Madrid (2004).
- [26]. F. Carey, *Química Orgánica*, 3^{era} edición, Editorial Mc Graw Hill, impreso en España, cap.27 (1999).
- [27]. A. L. Lehninger. *Bioquímica*, Séptima Edición, Ediciones Omega, S.A., Barcelona, España (1983).
- [28]. S. Pine. *Química Orgánica*, Cuarta Edición, Editorial McGraw-Hill, México (1988).
- [29]. Mikel García Iturrioz, *Guía Completa de Aminoácidos y Proteínas*, Madrid, (2004).
- [30]. Plisson, A. Non-essential amino acid for human development. First identify as the hydrolysis product of asparagines. *J. Pharm.*, (1827).
- [31]. Meister, A. *Biochemistry of amino acids*, Segunda Edición. Editorial Academic Press, New York (1967).
- [32]. S.G. Brand, N. Edelstein, C.J. Hawkins, G. Shalimoff, M.R. Snow, E.R.T. Tiekink, *Chem. Rev.*, 434-438 (1990).
- [33]. E. Bottari, M. Festa, R. Jasionowska, *Polyhedron*, 8, 1019 (1989).
- [34]. A. Arnold, A. Canty; *Can. J. Chem.*, 61, 1428 (1983).

- [35]. Y. Bizri, M. Cromer-Morin, J. Scharff, *J. Chem. Res. (S)*, 7, 192 (1982).
- [36]. K. Carbonell: Complejos de V (IV) y V (V) con cisteína y cistina por medio de medidas de *emf* (H) a 25C y en KCl 3,0M como medio iónico, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (2005).
- [37]. D.L. Nelson, M.M. Cox., Lehninger, Principles of Biochemistry, 3rd ed, Worth Publishers: New York (2000).
- [38]. R. Tapia, *Natural Science Research*, 40,450 (1995).
- [39]. H. Kroll. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 2034(1952).
- [40]. R. Munze, A. Guthert, H. Matthes. *Zhur. Phys. Chem.*, 241, 240(1969).
- [41]. R. Dreyer, J. Redlich, R. Syhre. *Z. Phys. Chem.*, (1970).
- [42]. I. Batgaeu, S. Larionov, V. Shulman. *Zhur. Neorg. Khim*, 6, 75(1971).
- [43]. R. Lumb, A. Martell. *J. Phys. Chem.*, 57,690(1953).
- [44]. D. Shelke, D. Jahagirdar. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41, 1635(1979).
- [45]. M. Cefola, A. Tompa, A. Celiano, P. Gentile. *Inorg. Chem.*, 1, 290(1962).
- [46]. S. Chaberek, A. Martell. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 6021(1952).
- [47]. T. Kiss, I. Sovago, I. Toth. *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, 1967(1997).

[48]. I. Nagypál, A. Gergely, E. Farkas. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 699 (1974).

[49]. D. Kovalá, M. Demertzis. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, II, 793 (1988).

[50]. D. Perrin. *J. Chem. Soc.*, 290 (1959).

[51]. a) N. Zambrano, *Complejos de V (III) con los aminoácidos α -alanina, β -alanina y ácido aspártico mediante medidas de fuerzas electromotrices (KCl 3,0 M)*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (2004). b) M. Kenbaz, *Estudio de los complejos de vanadio (IV) y el ácido aspártico mediante medidas de fuerzas electromotrices (KCl 3,0.25°C)*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (2006). c) M. Peña, *Complejos de vanadio (IV) y el ácido aspártico mediante medidas de fuerzas electromotrices (25°C, KCl 3,0)*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (2009).

[52]. Ritthausen, H. *Chemische Notice: I. Ueber die Zusammensetzung des Pflansenleins; II. Reactionen des Pflansenleins; III. Zur Darstellung des Pflansenleins*. *J. Prakt. Chem.*, (1866).

[53]. H. Scheidegger, W. Felty y D.L. Leussing, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 808 (1970).

[54]. T. A. Fomina y N.A. Dobrynina, *Zhur. Phys. Khim.*, 71, 49 (1997).

[55]. A. Gergely, I. Nagypál y E. Farkas, *J. inorg. nucl. Chem.*, 36, 699 (1974).

[56]. R. Espinoza, *Estudio de los complejos de vanadio (IV) y aminoácidos. Sistema VO₂⁺-ácido glutámico (KCl 3,0 M, 25 °C)*, TEG., Fac. Ciencias, UCV (2007).

[57]. A. Z. Kossel. *Ueber die basischen Stoffe den Zellkerns*. *Physiol. Chem.* 22, 176. (1896).

- [58]. S. Hedin, *Ueber ein neues Spaltungsproduct des Hornsubstanzen*. *Z. Physiol. Chem.* 22, 176. (1896).
- [59]. Pato Pino, *Bioquímica II*, Alfa, Buenos Aires (2008).
- [60]. L. Petit, *Pure & Appl. Chem.*, 56, 247 (1984).
- [61]. J. Urbanska, H. Kozlowski, *J. Coord. Chem.*, 25, 149 (1992).
- [62]. N. Rojas, *Estudio de los complejos de Vanadio (III)-L-histidina mediante medidas de fuerza electromotriz (KCl 3,0 M, 25°C)*, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (2006).
- [63]. E. Sarmiento, *Complejos de Vanadio (V). 3. sistema H^+ - VO_2^+ -histidina (KCl 3,0 M, 25°C)*, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (2005).
- [64]. S. Rodríguez, *Estudio de los complejos de Vanadio (IV)-histidina empleando medidas de emf(H) (KCl 3,0 M, 25°C)*, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (2005).
- [65]. C. Camejo, *Estudio de los complejos de Vanadio IV-V-Histidina empleando medidas de fuerza electromotrices (KCl 3,0 M, 25°C)*, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (2006).
- [66]. J. Konsstantanos, G Kalatzis, E. Vrachnou-Astra, D. Katakis. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2461, (1985).
- [67]. H. Maeda, K. Namori, H. Michibata, T. Cono, K. Okamoto, J. Hidaka: *Bull. Chem. Soc. jpn*, 66, 790, (1993).

- [68]. Papaioannou, A., Manos, M., Karkabounas, S., Liasko, R., Evangelou, A. M., Correia, I., Kalfakakou, V., Costa Pessoa, J., Kabanos, T.: Solid state and solution Studies of a vanadium (III)-L-cysteine compound and demonstration of its antimetastatic, antioxidant and inhibition of neutral endopeptidase activities .J. Inorg. Biochem . 98, (959-968) (2004).
- [69]. Osińska - Króllicka, I., Podsiadly, H., Bukietyńska, K., Zemanek – Zboch, M., Nowak, D., Suchoszek – Lukaniuk, K., Malicka –Blaszkiewichz, M.: Vanadium (III) complexes with L- cysteine – stability, speciation and the effect on actin in hepatoma morris 5123 cells. J.Inorg .Biochem.98, (2087-2098)(2004).
- [70]. D. Kovala -Demertzi, M. Demertzis, J. M. Tssangaris: Bull de Societé Chimique de France, 4,558, (1986).
- [71]. D. Kovala -Demertzi, M. Demertzis, J. M. Tssangaris: Bull de Societé Chimique de France, 5, 793, (1988).
- [72.]. L. G. Sillén: Master Variables and Activity Scales, Advances in Chemistry Series, 65(3), 45, (1967).
- [73]. V .Lubes., M. Goncalves., H. Rosas., L. E. Sarmiento., M. L. Araujo: Study of the Ternary Complex Formation between Vanadium (III) – Cysteine and Small Blood Serum Bioligands., 701-711(2008).
- [74]. H. Rosas., L. E. Sarmiento., M. Rodríguez., V .Lubes: Study of the Ternary Complex Formation between Vanadium (III) – Picolinic Acid and the Amino Acids: Cysteine, Histidine, Aspartic and Glutamic Acids., 1021-1029(2010).

- [75]. D. Richens y C. Chem., the Chemistry of Aqua Ions, John Willey & Sons, Toronto. p. 235. (1976)
- [76]. N. Ingri y F. Brito. Acta Chem. Scand, 13, 197 (1959).
- [77]. F. Basolo, R. Johnson, Química de los compuestos de coordinación, Editorial Reverté, S.A., 111-128 (1976).
- [78]. A. Pamphile, *Seminario de Investigación*, Escuela de Química, Fac. Ciencias, UCV (2009).
- [79]. G. Biederman, L.G. Sillén, *Arkiv. Kemi.* 5, 425 (1952).
- [80]. Matos J., *Complejos de Vanadio (IV) y Aminoácidos. Sistema VO²⁺ - valina (KCl 3,0 m, 25 °C)*. TEG, Fac. de Ciencias UCV (2007).
- [81]. A. Serio, *Disociación de los vanadatos en medio alcalino por medio de medidas de emf (H)*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (1986).
- [82]. F. Rossotti y H. Rossotti, *the Determination of Stability Constants*, Mac Graw Hill, Londres, 2-10 (1961).
- [83]. Y. Hernández, *Estudio de los complejos de vanadio (III) y acetilacetona por medio de medidas emf (H) y UV-VIS/ emf(H) en KCl 3,0M y a 25 °C*. TEG. Facultad de Ciencias. UCV. (2007).
- [84]. L. G. Sillén, O. warquist, *Arkiv. Kemi*, 31, 315 (1962).
- [85]. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, A. Gili, S. Dominguez, E. China, R. Hernandez, M.T. Armas, E. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58, 501, (2005).

8. ANEXOS

8.1. Tablas de datos para el sistema H⁺- cisteínaTabla 21. Datos experimentales para el sistema H⁺ -cisteína.

| Vol {OH} (mL) | E (mV) | pH | Z _c | Z _c * |
|---------------|--------|--------|----------------|------------------|
| 0 | 343,1 | 1,7508 | -0,8679 | -0,8661 |
| 1 | 339,2 | 1,8164 | -0,8463 | -0,8476 |
| 2 | 334,8 | 1,8904 | -0,8265 | -0,8243 |
| 3 | 330 | 1,9712 | -0,7907 | -0,7957 |
| 4 | 324,1 | 2,0705 | -0,769 | -0,756 |
| 5 | 317,6 | 2,1801 | -0,7153 | -0,7065 |
| 6 | 309,6 | 2,3151 | -0,6526 | -0,6382 |
| 6,5 | 306 | 2,3758 | -0,5846 | -0,6054 |
| 7 | 300,4 | 2,4704 | -0,5501 | -0,5523 |
| 7,5 | 295,5 | 2,5531 | -0,4791 | -0,5049 |
| 8 | 288,6 | 2,6696 | -0,4218 | -0,4381 |
| 8,5 | 280,3 | 2,8099 | -0,3552 | -0,3609 |
| 9,1 | 270,5 | 2,9754 | -0,2404 | -0,2783 |
| 9,2 | 266,4 | 3,0446 | -0,2341 | -0,2475 |
| 9,3 | 261,5 | 3,1274 | -0,2281 | -0,2137 |
| 9,4 | 259,4 | 3,1629 | -0,2053 | -0,2003 |
| 9,5 | 254,8 | 3,2407 | -0,1919 | -0,1731 |
| 9,6 | 249,5 | 3,3303 | -0,1776 | -0,1455 |
| 9,7 | 243,4 | 3,4334 | -0,1619 | -0,1184 |
| 9,8 | 239,3 | 3,5027 | -0,1385 | -0,1027 |
| 10 | 223,8 | 3,7647 | -0,0978 | -0,0589 |
| 10,2 | 172,6 | 4,6302 | -0,0583 | -0,0082 |
| 10,3 | 113,5 | 5,6293 | -0,0293 | 0,0017 |
| 10,4 | 88 | 6,0604 | 0,0031 | 0,0066 |
| 10,5 | 78,1 | 6,2277 | 0,0357 | 0,01 |
| 10,7 | 37,7 | 6,9107 | 0,101 | 0,0473 |
| 10,8 | 20,5 | 7,2015 | 0,1337 | 0,0887 |
| 10,9 | 9,8 | 7,3823 | 0,1663 | 0,129 |

| Continuación tabla 21 | | | | |
|------------------------------|--------|---------|--------|--------|
| 11,1 | -3 | 7,5987 | 0,2317 | 0,1972 |
| 11,2 | -10,8 | 7,7306 | 0,2643 | 0,2509 |
| 11,3 | -15,7 | 7,8134 | 0,297 | 0,2896 |
| 11,5 | -24,4 | 7,9605 | 0,3623 | 0,3672 |
| 11,6 | -26,4 | 7,9943 | 0,3949 | 0,3865 |
| 11,7 | -30,4 | 8,0619 | 0,4276 | 0,4266 |
| 11,9 | -38,4 | 8,1971 | 0,4929 | 0,5111 |
| 12 | -41,5 | 8,2495 | 0,5255 | 0,545 |
| 12,2 | -46,4 | 8,3324 | 0,5908 | 0,5992 |
| 12,3 | -50,8 | 8,4068 | 0,6234 | 0,6481 |
| 12,5 | -56,1 | 8,4964 | 0,6886 | 0,7068 |
| 12,7 | -61 | 8,5792 | 0,7538 | 0,7603 |
| 12,9 | -67,8 | 8,6941 | 0,8189 | 0,833 |
| 13,1 | -72,3 | 8,7702 | 0,8841 | 0,8801 |
| 13,3 | -78,5 | 8,875 | 0,9491 | 0,9439 |
| 13,5 | -84,9 | 8,9832 | 1,014 | 1,0091 |
| 13,7 | -90 | 9,0694 | 1,0789 | 1,0611 |
| 13,9 | -97,1 | 9,1895 | 1,1434 | 1,1344 |
| 14,1 | -101,7 | 9,2672 | 1,2081 | 1,1828 |
| 14,2 | -106,2 | 9,3433 | 1,24 | 1,231 |
| 14,4 | -113,2 | 9,4616 | 1,3037 | 1,3075 |
| 14,6 | -120,2 | 9,58 | 1,367 | 1,3852 |
| 14,8 | -125,8 | 9,6746 | 1,4303 | 1,4473 |
| 15 | -132,8 | 9,793 | 1,4922 | 1,5233 |
| 15,2 | -138,4 | 9,8876 | 1,5541 | 1,5815 |
| 15,4 | -143,7 | 9,9772 | 1,6153 | 1,6337 |
| 15,6 | -148,5 | 10,0584 | 1,6761 | 1,6778 |
| 15,8 | -153,8 | 10,148 | 1,7353 | 1,7226 |
| 16 | -157,6 | 10,2122 | 1,7953 | 1,752 |
| 16,2 | -163,3 | 10,3085 | 1,8511 | 1,7919 |

8.2. Tablas de datos para el sistema H⁺- ácido aspártico.

Tabla 22 . Datos experimentales para el sistema H⁺ -ácido aspártico

| V {OH} (mL) | E (mV) | pH | Z _c | Z _c * |
|-------------|--------|--------|----------------|------------------|
| 2 | 352,7 | 1,8726 | -0,8343 | -0,8404 |
| 4,4 | 341,4 | 2,0875 | -0,7661 | -0,7607 |
| 5 | 337,7 | 2,1556 | -0,7424 | -0,7301 |
| 6 | 330,6 | 2,2837 | -0,6818 | -0,6657 |
| 7 | 322,7 | 2,4238 | -0,5749 | -0,5859 |
| 8 | 312,3 | 2,6055 | -0,4525 | -0,4718 |
| 8,5 | 305,5 | 2,7233 | -0,3851 | -0,3942 |
| 9 | 298,5 | 2,8436 | -0,297 | -0,3143 |
| 9,5 | 289,5 | 2,9977 | -0,2053 | -0,2135 |
| 9,8 | 283,3 | 3,1035 | -0,1441 | -0,1459 |
| 10 | 278,9 | 3,1784 | -0,1 | -0,0988 |
| 10,2 | 273,3 | 3,2737 | -0,0571 | -0,0397 |
| 10,4 | 268,6 | 3,3535 | -0,0071 | 0,0095 |
| 10,6 | 261,1 | 3,4808 | 0,0387 | 0,0883 |
| 11 | 255,3 | 3,5792 | 0,158 | 0,15 |
| 11,2 | 248,5 | 3,6944 | 0,2125 | 0,2238 |
| 11,5 | 239,2 | 3,8519 | 0,2998 | 0,3272 |
| 11,7 | 236,8 | 3,8926 | 0,363 | 0,3541 |
| 11,8 | 232,8 | 3,9603 | 0,3924 | 0,3991 |
| 12 | 229,8 | 4,011 | 0,4556 | 0,4327 |
| 12,2 | 224 | 4,1092 | 0,5175 | 0,4967 |
| 12,4 | 216,4 | 4,2377 | 0,5792 | 0,5771 |
| 12,6 | 210,4 | 4,3392 | 0,6424 | 0,6364 |
| 12,8 | 204,8 | 4,4341 | 0,7062 | 0,6876 |
| 13 | 196,1 | 4,5812 | 0,7696 | 0,7575 |
| 13,2 | 182,6 | 4,8094 | 0,833 | 0,8422 |
| 13,4 | 164,1 | 5,1221 | 0,8969 | 0,917 |
| 13,7 | 66,7 | 6,7686 | 0,9936 | 0,9989 |
| 14,1 | -63,7 | 8,973 | 1,1222 | 1,1338 |
| 14,4 | -81,5 | 9,2739 | 1,2181 | 1,2361 |
| 14,5 | -86,6 | 9,3601 | 1,2499 | 1,2737 |

| Continuación tabla 22 | | | | |
|------------------------------|--------|---------|--------|--------|
| 14,7 | -93,9 | 9,4835 | 1,3135 | 1,3336 |
| 14,8 | -97,8 | 9,5495 | 1,345 | 1,3682 |
| 14,9 | -101,4 | 9,6103 | 1,3765 | 1,4014 |
| 15 | -104 | 9,6543 | 1,4082 | 1,4259 |
| 15,2 | -110,6 | 9,7658 | 1,4705 | 1,4896 |
| 15,4 | -116,6 | 9,8673 | 1,5323 | 1,5478 |
| 15,6 | -120,9 | 9,94 | 1,5945 | 1,5888 |
| 15,8 | -126,2 | 10,0296 | 1,6552 | 1,6377 |
| 16 | -132,2 | 10,131 | 1,7139 | 1,6898 |
| 16,2 | -137,3 | 10,2172 | 1,7722 | 1,7306 |
| 16,4 | -143,1 | 10,3152 | 1,8277 | 1,7726 |
| 16,6 | -149,7 | 10,4268 | 1,8787 | 1,8146 |

8.3. Tablas de datos para el sistema H^+ - ácido glutámico.

Tabla 23. Datos experimentales para el sistema H^+ -ácido glutámico

| V {OH} (mL) | E (mV) | pH | Z_c | Z_c* |
|--------------------|---------------|-----------|----------------------|-----------------------|
| 0 | 359,7 | 1,7532 | -0,8721 | -0,9032 |
| 1 | 355,4 | 1,8292 | -0,9015 | -0,8867 |
| 2 | 350,5 | 1,9151 | -0,9232 | -0,8651 |
| 3 | 346,5 | 1,9849 | -0,8316 | -0,8451 |
| 4 | 340,5 | 2,0889 | -0,814 | -0,8109 |
| 5 | 334,1 | 2,1993 | -0,7511 | -0,7684 |
| 6 | 325,7 | 2,3434 | -0,6924 | -0,7033 |
| 7 | 315,4 | 2,5192 | -0,6 | -0,6105 |
| 8 | 303,3 | 2,7251 | -0,4554 | -0,4892 |
| 9 | 285,1 | 3,0339 | -0,2867 | -0,3042 |
| 9,5 | 272,1 | 3,2541 | -0,1854 | -0,185 |
| 9,7 | 265,8 | 3,3607 | -0,1407 | -0,1324 |
| 9,9 | 258,7 | 3,4808 | -0,0934 | -0,0765 |
| 10,1 | 250,6 | 3,6179 | -0,0434 | -0,0155 |
| 10,3 | 242,5 | 3,7549 | 0,0106 | 0,0448 |
| 10,5 | 237,2 | 3,8447 | 0,0703 | 0,0852 |

| Continuación tabla 23 | | | | |
|------------------------------|--------|---------|--------|--------|
| 10,7 | 229,8 | 3,9698 | 0,1295 | 0,144 |
| 10,9 | 223 | 4,0847 | 0,1905 | 0,2016 |
| 11,1 | 216,5 | 4,1946 | 0,2526 | 0,2604 |
| 11,3 | 213,2 | 4,2504 | 0,3167 | 0,2916 |
| 11,5 | 206,7 | 4,3603 | 0,3798 | 0,3554 |
| 11,7 | 200,1 | 4,4718 | 0,4434 | 0,4225 |
| 11,9 | 192,1 | 4,6071 | 0,5072 | 0,5048 |
| 12,1 | 186,4 | 4,7034 | 0,5717 | 0,5623 |
| 12,3 | 179,8 | 4,815 | 0,6362 | 0,6261 |
| 12,5 | 171,3 | 4,9587 | 0,7008 | 0,7012 |
| 12,7 | 161,2 | 5,1294 | 0,7656 | 0,7775 |
| 12,9 | 147,4 | 5,3627 | 0,8304 | 0,8573 |
| 13,1 | 130 | 5,6569 | 0,8953 | 0,9223 |
| 13,3 | 95,1 | 6,2468 | 0,9604 | 0,9792 |
| 13,5 | -7,6 | 7,983 | 1,0255 | 1,0209 |
| 13,7 | -51,8 | 8,7302 | 1,0898 | 1,1085 |
| 13,9 | -65,4 | 8,9601 | 1,1544 | 1,1714 |
| 14,1 | -77,5 | 9,1646 | 1,2185 | 1,2488 |
| 14,3 | -88,2 | 9,3455 | 1,2821 | 1,3344 |
| 14,5 | -94,2 | 9,4469 | 1,3462 | 1,3882 |
| 14,7 | -101,5 | 9,5703 | 1,4094 | 1,4575 |
| 15 | -109 | 9,6971 | 1,5045 | 1,5303 |
| 15,2 | -113,8 | 9,7782 | 1,5675 | 1,5765 |
| 15,4 | -118,5 | 9,8577 | 1,6301 | 1,6204 |
| 15,6 | -124,4 | 9,9574 | 1,6911 | 1,6728 |
| 15,8 | -130,5 | 10,0606 | 1,7508 | 1,7228 |
| 16 | -135,2 | 10,14 | 1,8107 | 1,7579 |
| 16,2 | -142,1 | 10,2567 | 1,866 | 1,8037 |
| 16,4 | -149,5 | 10,3817 | 1,9171 | 1,8453 |
| 16,6 | -157,5 | 10,517 | 1,9617 | 1,8818 |

8.4. Tablas de datos para el sistema H⁺- histidina

Tabla24. Datos experimentales para el sistema H⁺ -histidina

| V {OH} (mL) | E (mV) | pH | Z _c | Z _c * |
|-------------|--------|--------|----------------|------------------|
| 0 | 353,5 | 1,9488 | -1,8379 | -1,834 |
| 2 | 342,9 | 2,1605 | -1,7585 | -1,7552 |
| 3 | 336 | 2,2905 | -1,6813 | -1,6958 |
| 4 | 326,9 | 2,4566 | -1,5909 | -1,6094 |
| 5 | 314,5 | 2,6765 | -1,4729 | -1,4846 |
| 5,5 | 307,1 | 2,8057 | -1,3928 | -1,4111 |
| 6 | 295,9 | 2,9994 | -1,3179 | -1,3088 |
| 6,5 | 278,5 | 3,2971 | -1,234 | -1,1834 |
| 7 | 244,7 | 3,8713 | -1,1308 | -1,0551 |
| 7,5 | 151,7 | 5,4444 | -0,9889 | -0,9455 |
| 8 | 114,1 | 6,08 | -0,826 | -0,7959 |
| 8,1 | 109,5 | 6,1578 | -0,7933 | -0,7651 |
| 8,3 | 102,1 | 6,2829 | -0,728 | -0,7092 |
| 8,5 | 94,7 | 6,408 | -0,6626 | -0,6462 |
| 8,7 | 89,8 | 6,4908 | -0,5973 | -0,6013 |
| 9 | 80,2 | 6,6531 | -0,4992 | -0,5088 |
| 9,2 | 74 | 6,7579 | -0,4339 | -0,4481 |
| 9,4 | 64,1 | 6,9253 | -0,3685 | -0,3545 |
| 9,6 | 59,2 | 7,0081 | -0,3032 | -0,3113 |
| 9,8 | 51,8 | 7,1332 | -0,2378 | -0,2513 |
| 10 | 44,1 | 7,2633 | -0,1725 | -0,1965 |
| 10,2 | 31,6 | 7,4747 | -0,1071 | -0,1241 |
| 10,5 | 13,3 | 7,784 | -0,0091 | -0,0479 |
| 10,7 | -9 | 8,161 | 0,056 | 0,0233 |
| 10,9 | -27,4 | 8,472 | 0,1211 | 0,0902 |
| 11,1 | -44,4 | 8,7594 | 0,1859 | 0,1785 |
| 11,3 | -56,1 | 8,9572 | 0,2505 | 0,2604 |
| 11,5 | -66 | 9,1246 | 0,315 | 0,3436 |
| 11,7 | -71,9 | 9,2243 | 0,3796 | 0,398 |
| 11,9 | -80,3 | 9,3663 | 0,4435 | 0,4792 |

| Continuación tabla 24 | | | | |
|-----------------------|--------|---------|--------|--------|
| 12,1 | -86,2 | 9,466 | 0,5076 | 0,5369 |
| 12,3 | -91,1 | 9,5489 | 0,5716 | 0,5841 |
| 12,5 | -96,4 | 9,6385 | 0,6351 | 0,6334 |
| 12,7 | -104 | 9,7669 | 0,6972 | 0,6992 |
| 12,9 | -109,8 | 9,865 | 0,7592 | 0,7445 |
| 13,1 | -114,8 | 9,9495 | 0,8211 | 0,7798 |
| 13,3 | -124,4 | 10,1118 | 0,8774 | 0,8374 |
| 13,6 | -132,3 | 10,2453 | 0,9649 | 0,8751 |

8.5. Tablas de datos para el sistema V(III)—cisteína-acido aspartico

Tabla25. pH y concentración de las especies encontradas en el sistema V (III)-cisteína- ácido aspartico. R=1:1:1

| pH | $[V(H_2Cis)(HAsp)]^{2+}$ | $[V(HCis)(HAsp)]^+$ | $[V(HCis)(Asp)]$ | $[V(Cis)(Asp)]^-$ | $[V(Cis)(Asp)(OH)]^{2-}$ |
|-----|--------------------------|---------------------|------------------|-------------------|--------------------------|
| 1 | 9,43E+01 | 3,42E+00 | 7,32E-02 | 8,60E-05 | 3,42E-08 |
| 1,1 | 9,36E+01 | 4,28E+00 | 1,15E-01 | 1,70E-04 | 8,54E-08 |
| 1,2 | 9,27E+01 | 5,34E+00 | 1,81E-01 | 3,37E-04 | 2,12E-07 |
| 1,3 | 9,15E+01 | 6,63E+00 | 2,83E-01 | 6,63E-04 | 5,27E-07 |
| 1,4 | 9,00E+01 | 8,21E+00 | 4,41E-01 | 1,30E-03 | 1,30E-06 |
| 1,5 | 8,80E+01 | 1,01E+01 | 6,83E-01 | 2,54E-03 | 3,19E-06 |
| 1,6 | 8,55E+01 | 1,24E+01 | 1,05E+00 | 4,92E-03 | 7,80E-06 |
| 1,7 | 8,24E+01 | 1,50E+01 | 1,61E+00 | 9,46E-03 | 1,89E-05 |
| 1,8 | 7,87E+01 | 1,80E+01 | 2,43E+00 | 1,80E-02 | 4,53E-05 |
| 1,9 | 7,42E+01 | 2,14E+01 | 3,63E+00 | 3,39E-02 | 1,07E-04 |
| 2 | 6,89E+01 | 2,50E+01 | 5,35E+00 | 6,29E-02 | 2,50E-04 |
| 2,1 | 6,29E+01 | 2,87E+01 | 7,73E+00 | 1,14E-01 | 5,73E-04 |
| 2,2 | 5,61E+01 | 3,23E+01 | 1,09E+01 | 2,04E-01 | 1,28E-03 |
| 2,3 | 4,88E+01 | 3,53E+01 | 1,51E+01 | 3,53E-01 | 2,81E-03 |
| 2,4 | 4,12E+01 | 3,76E+01 | 2,02E+01 | 5,96E-01 | 5,96E-03 |
| 2,5 | 3,37E+01 | 3,87E+01 | 2,62E+01 | 9,73E-01 | 1,23E-02 |
| 2,6 | 2,67E+01 | 3,86E+01 | 3,29E+01 | 1,54E+00 | 2,44E-02 |
| 2,7 | 2,04E+01 | 3,72E+01 | 3,98E+01 | 2,34E+00 | 4,68E-02 |

| Continuación tabla 25 | | | | | |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 2,8 | 1,51E+01 | 3,46E+01 | 4,66E+01 | 3,46E+00 | 8,68E-02 |
| 2,9 | 1,08E+01 | 3,11E+01 | 5,29E+01 | 4,93E+00 | 1,56E-01 |
| 3 | 7,49E+00 | 2,72E+01 | 5,81E+01 | 6,83E+00 | 2,72E-01 |
| 3,1 | 5,05E+00 | 2,31E+01 | 6,21E+01 | 9,19E+00 | 4,61E-01 |
| 3,2 | 3,32E+00 | 1,91E+01 | 6,47E+01 | 1,20E+01 | 7,60E-01 |
| 3,3 | 2,13E+00 | 1,54E+01 | 6,58E+01 | 1,54E+01 | 1,22E+00 |
| 3,4 | 1,33E+00 | 1,22E+01 | 6,53E+01 | 1,93E+01 | 1,93E+00 |
| 3,5 | 8,16E-01 | 9,36E+00 | 6,33E+01 | 2,35E+01 | 2,96E+00 |
| 3,6 | 4,87E-01 | 7,05E+00 | 6,00E+01 | 2,80E+01 | 4,44E+00 |
| 3,7 | 2,84E-01 | 5,17E+00 | 5,54E+01 | 3,26E+01 | 6,51E+00 |
| 3,8 | 1,61E-01 | 3,70E+00 | 4,99E+01 | 3,70E+01 | 9,29E+00 |
| 3,9 | 8,92E-02 | 2,57E+00 | 4,37E+01 | 4,08E+01 | 1,29E+01 |
| 4 | 4,79E-02 | 1,74E+00 | 3,72E+01 | 4,37E+01 | 1,74E+01 |
| 4,1 | 2,49E-02 | 1,14E+00 | 3,07E+01 | 4,54E+01 | 2,27E+01 |
| 4,2 | 1,26E-02 | 7,26E-01 | 2,46E+01 | 4,58E+01 | 2,89E+01 |
| 4,3 | 6,19E-03 | 4,48E-01 | 1,91E+01 | 4,48E+01 | 3,56E+01 |
| 4,4 | 2,95E-03 | 2,69E-01 | 1,44E+01 | 4,26E+01 | 4,26E+01 |
| 4,5 | 1,37E-03 | 1,57E-01 | 1,06E+01 | 3,95E+01 | 4,97E+01 |
| 4,6 | 6,21E-04 | 8,97E-02 | 7,63E+00 | 3,57E+01 | 5,66E+01 |
| 4,7 | 2,75E-04 | 5,01E-02 | 5,37E+00 | 3,16E+01 | 6,30E+01 |
| 4,8 | 1,20E-04 | 2,74E-02 | 3,70E+00 | 2,74E+01 | 6,89E+01 |
| 4,9 | 5,13E-05 | 1,48E-02 | 2,51E+00 | 2,34E+01 | 7,41E+01 |
| 5 | 2,16E-05 | 7,86E-03 | 1,68E+00 | 1,97E+01 | 7,86E+01 |
| 5,1 | 9,04E-06 | 4,13E-03 | 1,11E+00 | 1,65E+01 | 8,25E+01 |
| 5,2 | 3,74E-06 | 2,15E-03 | 7,30E-01 | 1,36E+01 | 8,57E+01 |
| 5,3 | 1,54E-06 | 1,11E-03 | 4,75E-01 | 1,11E+01 | 8,84E+01 |
| 5,4 | 6,27E-07 | 5,72E-04 | 3,07E-01 | 9,07E+00 | 9,07E+01 |
| 5,5 | 2,55E-07 | 2,92E-04 | 1,98E-01 | 7,35E+00 | 9,25E+01 |
| 5,6 | 1,03E-07 | 1,49E-04 | 1,27E-01 | 5,93E+00 | 9,40E+01 |
| 5,7 | 4,15E-08 | 7,56E-05 | 8,10E-02 | 4,77E+00 | 9,52E+01 |
| 5,8 | 1,67E-08 | 3,83E-05 | 5,16E-02 | 3,83E+00 | 9,61E+01 |
| 5,9 | 6,71E-09 | 1,93E-05 | 3,28E-02 | 3,06E+00 | 9,69E+01 |
| 6 | 2,69E-09 | 9,76E-06 | 2,09E-02 | 2,45E+00 | 9,76E+01 |

Tabla26. pH y concentración de las especies encontradas en el sistema V(III)-cisteína- ácido aspartico. R=1:1:2

| pH | $[V(H_2Cis)(HAsp)]^{2+}$ | $[V(HCis)(HAsp)]^+$ | $[V(HCis)(Asp)]$ | $[V(Cis)(Asp)]^-$ | $V(Cis)(Asp)(OH)]^{2-}$ |
|-----|--------------------------|---------------------|------------------|-------------------|-------------------------|
| 1 | 9,54E+01 | 3,46E+00 | 7,41E-02 | 8,70E-05 | 3,46E-08 |
| 1,1 | 9,46E+01 | 4,32E+00 | 1,16E-01 | 1,72E-04 | 8,63E-08 |
| 1,2 | 9,36E+01 | 5,39E+00 | 1,82E-01 | 3,40E-04 | 2,14E-07 |
| 1,3 | 9,23E+01 | 6,69E+00 | 2,85E-01 | 6,69E-04 | 5,31E-07 |
| 1,4 | 9,06E+01 | 8,27E+00 | 4,44E-01 | 1,31E-03 | 1,31E-06 |
| 1,5 | 8,86E+01 | 1,02E+01 | 6,88E-01 | 2,55E-03 | 3,21E-06 |
| 1,6 | 8,60E+01 | 1,24E+01 | 1,06E+00 | 4,95E-03 | 7,84E-06 |
| 1,7 | 8,29E+01 | 1,51E+01 | 1,62E+00 | 9,51E-03 | 1,90E-05 |
| 1,8 | 7,90E+01 | 1,81E+01 | 2,44E+00 | 1,81E-02 | 4,55E-05 |
| 1,9 | 7,45E+01 | 2,15E+01 | 3,65E+00 | 3,40E-02 | 1,08E-04 |
| 2 | 6,92E+01 | 2,51E+01 | 5,37E+00 | 6,31E-02 | 2,51E-04 |
| 2,1 | 6,31E+01 | 2,88E+01 | 7,76E+00 | 1,15E-01 | 5,75E-04 |
| 2,2 | 5,63E+01 | 3,24E+01 | 1,10E+01 | 2,04E-01 | 1,29E-03 |
| 2,3 | 4,89E+01 | 3,54E+01 | 1,51E+01 | 3,54E-01 | 2,81E-03 |
| 2,4 | 4,13E+01 | 3,77E+01 | 2,02E+01 | 5,97E-01 | 5,97E-03 |
| 2,5 | 3,38E+01 | 3,88E+01 | 2,62E+01 | 9,75E-01 | 1,23E-02 |
| 2,6 | 2,67E+01 | 3,87E+01 | 3,29E+01 | 1,54E+00 | 2,44E-02 |
| 2,7 | 2,04E+01 | 3,72E+01 | 3,99E+01 | 2,35E+00 | 4,68E-02 |
| 2,8 | 1,51E+01 | 3,46E+01 | 4,67E+01 | 3,46E+00 | 8,69E-02 |
| 2,9 | 1,08E+01 | 3,11E+01 | 5,29E+01 | 4,94E+00 | 1,56E-01 |
| 3 | 7,49E+00 | 2,72E+01 | 5,82E+01 | 6,83E+00 | 2,72E-01 |
| 3,1 | 5,05E+00 | 2,31E+01 | 6,22E+01 | 9,19E+00 | 4,61E-01 |
| 3,2 | 3,32E+00 | 1,91E+01 | 6,47E+01 | 1,21E+01 | 7,61E-01 |
| 3,3 | 2,13E+00 | 1,54E+01 | 6,58E+01 | 1,54E+01 | 1,22E+00 |
| 3,4 | 1,33E+00 | 1,22E+01 | 6,53E+01 | 1,93E+01 | 1,93E+00 |
| 3,5 | 8,16E-01 | 9,37E+00 | 6,33E+01 | 2,35E+01 | 2,96E+00 |
| 3,6 | 4,87E-01 | 7,05E+00 | 6,00E+01 | 2,80E+01 | 4,44E+00 |
| 3,7 | 2,84E-01 | 5,17E+00 | 5,54E+01 | 3,26E+01 | 6,51E+00 |
| 3,8 | 1,61E-01 | 3,70E+00 | 4,99E+01 | 3,70E+01 | 9,29E+00 |
| 3,9 | 8,92E-02 | 2,57E+00 | 4,37E+01 | 4,08E+01 | 1,29E+01 |
| 4 | 4,79E-02 | 1,74E+00 | 3,72E+01 | 4,37E+01 | 1,74E+01 |
| 4,1 | 2,49E-02 | 1,14E+00 | 3,07E+01 | 4,54E+01 | 2,28E+01 |
| 4,2 | 1,26E-02 | 7,26E-01 | 2,46E+01 | 4,58E+01 | 2,89E+01 |

| Continuación tabla 26 | | | | | |
|-----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 4,3 | 6,19E-03 | 4,48E-01 | 1,91E+01 | 4,48E+01 | 3,56E+01 |
| 4,4 | 2,95E-03 | 2,69E-01 | 1,44E+01 | 4,26E+01 | 4,26E+01 |
| 4,5 | 1,37E-03 | 1,57E-01 | 1,06E+01 | 3,95E+01 | 4,97E+01 |
| 4,6 | 6,21E-04 | 8,97E-02 | 7,63E+00 | 3,57E+01 | 5,66E+01 |
| 4,7 | 2,75E-04 | 5,01E-02 | 5,37E+00 | 3,16E+01 | 6,30E+01 |
| 4,8 | 1,20E-04 | 2,74E-02 | 3,70E+00 | 2,74E+01 | 6,89E+01 |
| 4,9 | 5,13E-05 | 1,48E-02 | 2,51E+00 | 2,34E+01 | 7,41E+01 |
| 5 | 2,16E-05 | 7,86E-03 | 1,68E+00 | 1,97E+01 | 7,86E+01 |
| 5,1 | 9,04E-06 | 4,13E-03 | 1,11E+00 | 1,65E+01 | 8,25E+01 |
| 5,2 | 3,74E-06 | 2,15E-03 | 7,30E-01 | 1,36E+01 | 8,57E+01 |
| 5,3 | 1,54E-06 | 1,11E-03 | 4,75E-01 | 1,11E+01 | 8,84E+01 |
| 5,4 | 6,27E-07 | 5,72E-04 | 3,07E-01 | 9,07E+00 | 9,07E+01 |
| 5,5 | 2,55E-07 | 2,92E-04 | 1,98E-01 | 7,35E+00 | 9,25E+01 |
| 5,6 | 1,03E-07 | 1,49E-04 | 1,27E-01 | 5,93E+00 | 9,40E+01 |
| 5,7 | 4,15E-08 | 7,56E-05 | 8,10E-02 | 4,77E+00 | 9,52E+01 |
| 5,8 | 1,67E-08 | 3,83E-05 | 5,16E-02 | 3,83E+00 | 9,61E+01 |
| 5,9 | 6,71E-09 | 1,93E-05 | 3,28E-02 | 3,06E+00 | 9,69E+01 |
| 6 | 2,69E-09 | 9,76E-06 | 2,09E-02 | 2,45E+00 | 9,76E+01 |

**Tabla 27. pH y concentración de las especies encontradas en el sistema V(III)-
cisteína- ácido aspártico. R=1:2:1**

| pH | $[V(H_2Cis)(HAsp)]^{2+}$ | $[V(HCis)(HAsp)]^+$ | $[V(HCis)(Asp)]$ | $[V(Cis)(Asp)]^-$ | $[V(Cis)(Asp)(OH)]^{2-}$ |
|-----|--------------------------|---------------------|------------------|-------------------|--------------------------|
| 1 | 9,53E+01 | 3,46E+00 | 7,40E-02 | 8,69E-05 | 3,46E-08 |
| 1,1 | 9,45E+01 | 4,32E+00 | 1,16E-01 | 1,72E-04 | 8,62E-08 |
| 1,2 | 9,35E+01 | 5,38E+00 | 1,82E-01 | 3,39E-04 | 2,14E-07 |
| 1,3 | 9,22E+01 | 6,68E+00 | 2,85E-01 | 6,68E-04 | 5,31E-07 |
| 1,4 | 9,06E+01 | 8,26E+00 | 4,44E-01 | 1,31E-03 | 1,31E-06 |
| 1,5 | 8,85E+01 | 1,02E+01 | 6,87E-01 | 2,55E-03 | 3,21E-06 |
| 1,6 | 8,60E+01 | 1,24E+01 | 1,06E+00 | 4,94E-03 | 7,84E-06 |
| 1,7 | 8,28E+01 | 1,51E+01 | 1,61E+00 | 9,51E-03 | 1,90E-05 |
| 1,8 | 7,90E+01 | 1,81E+01 | 2,44E+00 | 1,81E-02 | 4,55E-05 |
| 1,9 | 7,45E+01 | 2,15E+01 | 3,65E+00 | 3,40E-02 | 1,08E-04 |
| 2 | 6,91E+01 | 2,51E+01 | 5,37E+00 | 6,31E-02 | 2,51E-04 |

| Continuación tabla 27 | | | | | |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 2,1 | 6,30E+01 | 2,88E+01 | 7,76E+00 | 1,15E-01 | 5,75E-04 |
| 2,2 | 5,62E+01 | 3,24E+01 | 1,10E+01 | 2,04E-01 | 1,29E-03 |
| 2,3 | 4,89E+01 | 3,54E+01 | 1,51E+01 | 3,54E-01 | 2,81E-03 |
| 2,4 | 4,13E+01 | 3,77E+01 | 2,02E+01 | 5,97E-01 | 5,97E-03 |
| 2,5 | 3,38E+01 | 3,88E+01 | 2,62E+01 | 9,75E-01 | 1,23E-02 |
| 2,6 | 2,67E+01 | 3,87E+01 | 3,29E+01 | 1,54E+00 | 2,44E-02 |
| 2,7 | 2,04E+01 | 3,72E+01 | 3,99E+01 | 2,35E+00 | 4,68E-02 |
| 2,8 | 1,51E+01 | 3,46E+01 | 4,67E+01 | 3,46E+00 | 8,69E-02 |
| 2,9 | 1,08E+01 | 3,11E+01 | 5,29E+01 | 4,94E+00 | 1,56E-01 |
| 3 | 7,49E+00 | 2,72E+01 | 5,82E+01 | 6,83E+00 | 2,72E-01 |
| 3,1 | 5,05E+00 | 2,31E+01 | 6,22E+01 | 9,20E+00 | 4,61E-01 |
| 3,2 | 3,32E+00 | 1,91E+01 | 6,47E+01 | 1,21E+01 | 7,61E-01 |
| 3,3 | 2,13E+00 | 1,54E+01 | 6,58E+01 | 1,54E+01 | 1,23E+00 |
| 3,4 | 1,33E+00 | 1,22E+01 | 6,53E+01 | 1,93E+01 | 1,93E+00 |
| 3,5 | 8,16E-01 | 9,37E+00 | 6,33E+01 | 2,35E+01 | 2,96E+00 |
| 3,6 | 4,87E-01 | 7,05E+00 | 6,00E+01 | 2,80E+01 | 4,45E+00 |
| 3,7 | 2,84E-01 | 5,17E+00 | 5,54E+01 | 3,26E+01 | 6,51E+00 |
| 3,8 | 1,61E-01 | 3,70E+00 | 4,99E+01 | 3,70E+01 | 9,29E+00 |
| 3,9 | 8,92E-02 | 2,57E+00 | 4,37E+01 | 4,08E+01 | 1,29E+01 |
| 4 | 4,79E-02 | 1,74E+00 | 3,72E+01 | 4,37E+01 | 1,74E+01 |
| 4,1 | 2,49E-02 | 1,14E+00 | 3,07E+01 | 4,54E+01 | 2,28E+01 |
| 4,2 | 1,26E-02 | 7,26E-01 | 2,46E+01 | 4,58E+01 | 2,89E+01 |
| 4,3 | 6,19E-03 | 4,48E-01 | 1,91E+01 | 4,48E+01 | 3,56E+01 |
| 4,4 | 2,95E-03 | 2,69E-01 | 1,45E+01 | 4,26E+01 | 4,26E+01 |
| 4,5 | 1,37E-03 | 1,57E-01 | 1,06E+01 | 3,95E+01 | 4,97E+01 |
| 4,6 | 6,21E-04 | 8,97E-02 | 7,63E+00 | 3,57E+01 | 5,66E+01 |
| 4,7 | 2,75E-04 | 5,01E-02 | 5,37E+00 | 3,16E+01 | 6,30E+01 |
| 4,8 | 1,20E-04 | 2,74E-02 | 3,70E+00 | 2,74E+01 | 6,89E+01 |
| 4,9 | 5,13E-05 | 1,48E-02 | 2,51E+00 | 2,34E+01 | 7,41E+01 |
| 5 | 2,16E-05 | 7,86E-03 | 1,68E+00 | 1,97E+01 | 7,86E+01 |
| 5,1 | 9,04E-06 | 4,13E-03 | 1,11E+00 | 1,65E+01 | 8,25E+01 |
| 5,2 | 3,74E-06 | 2,15E-03 | 7,30E-01 | 1,36E+01 | 8,57E+01 |
| 5,3 | 1,54E-06 | 1,11E-03 | 4,75E-01 | 1,11E+01 | 8,84E+01 |
| 5,4 | 6,27E-07 | 5,72E-04 | 3,07E-01 | 9,07E+00 | 9,07E+01 |
| 5,5 | 2,55E-07 | 2,92E-04 | 1,98E-01 | 7,35E+00 | 9,25E+01 |
| 5,6 | 1,03E-07 | 1,49E-04 | 1,27E-01 | 5,93E+00 | 9,40E+01 |
| 5,7 | 4,15E-08 | 7,56E-05 | 8,10E-02 | 4,77E+00 | 9,52E+01 |

| Continuación tabla 27 | | | | | |
|-----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 5,8 | 1,67E-08 | 3,83E-05 | 5,16E-02 | 3,83E+00 | 9,61E+01 |
| 5,9 | 6,71E-09 | 1,93E-05 | 3,28E-02 | 3,06E+00 | 9,69E+01 |
| 6 | 2,69E-09 | 9,76E-06 | 2,09E-02 | 2,45E+00 | 9,76E+01 |

8.6. Tablas de datos para el sistema V(III)—cisteína-acido glutámico

Tabla 28. pH y concentración de las especies encontradas en el sistema V (III)-cisteína- ácido glutámico. R=1:1:1

| pH | $[V(H_2Cis)(HGlu)]^{2+}$ | $[V(HCis)(HGlu)]^+$ | $[V(Cis)(HGlu)]$ | $[V(Cis)(HGlu)(OH)]^-$ |
|-----|--------------------------|---------------------|------------------|------------------------|
| 1 | 9,72E+01 | 1,69E+00 | 8,47E-03 | 2,50E-06 |
| 1,1 | 9,70E+01 | 2,12E+00 | 1,34E-02 | 4,97E-06 |
| 1,2 | 9,65E+01 | 2,66E+00 | 2,11E-02 | 9,88E-06 |
| 1,3 | 9,60E+01 | 3,33E+00 | 3,33E-02 | 1,96E-05 |
| 1,4 | 9,52E+01 | 4,15E+00 | 5,23E-02 | 3,88E-05 |
| 1,5 | 9,42E+01 | 5,18E+00 | 8,21E-02 | 7,66E-05 |
| 1,6 | 9,30E+01 | 6,43E+00 | 1,28E-01 | 1,51E-04 |
| 1,7 | 9,14E+01 | 7,96E+00 | 2,00E-01 | 2,96E-04 |
| 1,8 | 8,95E+01 | 9,82E+00 | 3,10E-01 | 5,78E-04 |
| 1,9 | 8,72E+01 | 1,20E+01 | 4,79E-01 | 1,12E-03 |
| 2 | 8,43E+01 | 1,47E+01 | 7,35E-01 | 2,17E-03 |
| 2,1 | 8,09E+01 | 1,77E+01 | 1,12E+00 | 4,15E-03 |
| 2,2 | 7,69E+01 | 2,12E+01 | 1,68E+00 | 7,87E-03 |
| 2,3 | 7,23E+01 | 2,50E+01 | 2,50E+00 | 1,47E-02 |
| 2,4 | 6,69E+01 | 2,92E+01 | 3,68E+00 | 2,73E-02 |
| 2,5 | 6,10E+01 | 3,35E+01 | 5,31E+00 | 4,96E-02 |
| 2,6 | 5,45E+01 | 3,77E+01 | 7,53E+00 | 8,84E-02 |
| 2,7 | 4,77E+01 | 4,16E+01 | 1,04E+01 | 1,54E-01 |
| 2,8 | 4,08E+01 | 4,47E+01 | 1,41E+01 | 2,63E-01 |
| 2,9 | 3,40E+01 | 4,69E+01 | 1,87E+01 | 4,37E-01 |
| 3 | 2,75E+01 | 4,78E+01 | 2,39E+01 | 7,07E-01 |
| 3,1 | 2,16E+01 | 4,73E+01 | 2,99E+01 | 1,11E+00 |

| Continuación tabla 28 | | | | |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| 3,2 | 1,65E+01 | 4,55E+01 | 3,62E+01 | 1,69E+00 |
| 3,3 | 1,23E+01 | 4,26E+01 | 4,26E+01 | 2,51E+00 |
| 3,4 | 8,87E+00 | 3,87E+01 | 4,88E+01 | 3,61E+00 |
| 3,5 | 6,24E+00 | 3,43E+01 | 5,44E+01 | 5,08E+00 |
| 3,6 | 4,28E+00 | 2,96E+01 | 5,91E+01 | 6,95E+00 |
| 3,7 | 2,87E+00 | 2,50E+01 | 6,28E+01 | 9,29E+00 |
| 3,8 | 1,88E+00 | 2,06E+01 | 6,53E+01 | 1,22E+01 |
| 3,9 | 1,21E+00 | 1,67E+01 | 6,65E+01 | 1,56E+01 |
| 4 | 7,62E-01 | 1,32E+01 | 6,64E+01 | 1,96E+01 |
| 4,1 | 4,71E-01 | 1,03E+01 | 6,51E+01 | 2,42E+01 |
| 4,2 | 2,86E-01 | 7,88E+00 | 6,26E+01 | 2,93E+01 |
| 4,3 | 1,70E-01 | 5,91E+00 | 5,91E+01 | 3,48E+01 |
| 4,4 | 9,99E-02 | 4,36E+00 | 5,49E+01 | 4,07E+01 |
| 4,5 | 5,75E-02 | 3,16E+00 | 5,01E+01 | 4,67E+01 |
| 4,6 | 3,25E-02 | 2,25E+00 | 4,49E+01 | 5,28E+01 |
| 4,7 | 1,81E-02 | 1,58E+00 | 3,97E+01 | 5,87E+01 |
| 4,8 | 9,97E-03 | 1,09E+00 | 3,46E+01 | 6,44E+01 |
| 4,9 | 5,40E-03 | 7,46E-01 | 2,97E+01 | 6,96E+01 |
| 5 | 2,89E-03 | 5,03E-01 | 2,52E+01 | 7,43E+01 |
| 5,1 | 1,53E-03 | 3,35E-01 | 2,11E+01 | 7,85E+01 |
| 5,2 | 8,04E-04 | 2,21E-01 | 1,76E+01 | 8,22E+01 |
| 5,3 | 4,18E-04 | 1,45E-01 | 1,45E+01 | 8,54E+01 |
| 5,4 | 2,16E-04 | 9,43E-02 | 1,19E+01 | 8,80E+01 |
| 5,5 | 1,11E-04 | 6,10E-02 | 9,67E+00 | 9,03E+01 |
| 5,6 | 5,68E-05 | 3,93E-02 | 7,84E+00 | 9,21E+01 |
| 5,7 | 2,89E-05 | 2,52E-02 | 6,33E+00 | 9,37E+01 |
| 5,8 | 1,47E-05 | 1,61E-02 | 5,10E+00 | 9,49E+01 |
| 5,9 | 7,45E-06 | 1,03E-02 | 4,09E+00 | 9,59E+01 |
| 6 | 3,76E-06 | 6,54E-03 | 3,28E+00 | 9,67E+01 |

Tabla29. pH y concentración de las especies encontradas en el sistema V (III)-cisteína- ácido glutámico. R=1:1:2

| pH | $[V(H_2Cis)(HGlu)]^{2+}$ | $[V(HCis)(HGlu)]^+$ | $[V(Cis)(HGlu)]$ | $V(Cis)(HGlu)(OH)^-$ |
|-----|--------------------------|---------------------|------------------|----------------------|
| 1 | 9,82E+01 | 1,71E+00 | 8,55E-03 | 2,52E-06 |
| 1,1 | 9,78E+01 | 2,14E+00 | 1,35E-02 | 5,02E-06 |
| 1,2 | 9,72E+01 | 2,68E+00 | 2,13E-02 | 9,95E-06 |
| 1,3 | 9,66E+01 | 3,35E+00 | 3,35E-02 | 1,97E-05 |
| 1,4 | 9,57E+01 | 4,18E+00 | 5,26E-02 | 3,90E-05 |
| 1,5 | 9,47E+01 | 5,20E+00 | 8,25E-02 | 7,70E-05 |
| 1,6 | 9,34E+01 | 6,46E+00 | 1,29E-01 | 1,51E-04 |
| 1,7 | 9,18E+01 | 8,00E+00 | 2,01E-01 | 2,97E-04 |
| 1,8 | 8,98E+01 | 9,85E+00 | 3,11E-01 | 5,80E-04 |
| 1,9 | 8,75E+01 | 1,21E+01 | 4,80E-01 | 1,13E-03 |
| 2 | 8,46E+01 | 1,47E+01 | 7,37E-01 | 2,17E-03 |
| 2,1 | 8,11E+01 | 1,77E+01 | 1,12E+00 | 4,16E-03 |
| 2,2 | 7,71E+01 | 2,12E+01 | 1,69E+00 | 7,89E-03 |
| 2,3 | 7,24E+01 | 2,51E+01 | 2,51E+00 | 1,48E-02 |
| 2,4 | 6,70E+01 | 2,93E+01 | 3,68E+00 | 2,73E-02 |
| 2,5 | 6,11E+01 | 3,36E+01 | 5,32E+00 | 4,96E-02 |
| 2,6 | 5,46E+01 | 3,78E+01 | 7,54E+00 | 8,86E-02 |
| 2,7 | 4,78E+01 | 4,16E+01 | 1,05E+01 | 1,55E-01 |
| 2,8 | 4,08E+01 | 4,48E+01 | 1,42E+01 | 2,64E-01 |
| 2,9 | 3,40E+01 | 4,69E+01 | 1,87E+01 | 4,38E-01 |
| 3 | 2,75E+01 | 4,78E+01 | 2,40E+01 | 7,07E-01 |
| 3,1 | 2,16E+01 | 4,74E+01 | 2,99E+01 | 1,11E+00 |
| 3,2 | 1,65E+01 | 4,56E+01 | 3,62E+01 | 1,69E+00 |
| 3,3 | 1,23E+01 | 4,26E+01 | 4,26E+01 | 2,51E+00 |
| 3,4 | 8,88E+00 | 3,87E+01 | 4,88E+01 | 3,62E+00 |
| 3,5 | 6,25E+00 | 3,43E+01 | 5,44E+01 | 5,08E+00 |
| 3,6 | 4,28E+00 | 2,96E+01 | 5,92E+01 | 6,95E+00 |
| 3,7 | 2,87E+00 | 2,50E+01 | 6,28E+01 | 9,29E+00 |
| 3,8 | 1,88E+00 | 2,07E+01 | 6,53E+01 | 1,22E+01 |
| 3,9 | 1,21E+00 | 1,67E+01 | 6,65E+01 | 1,56E+01 |
| 4 | 7,63E-01 | 1,33E+01 | 6,64E+01 | 1,96E+01 |

| Continuación tabla 29 | | | | |
|-----------------------|----------|----------|----------|----------|
| 4,1 | 4,71E-01 | 1,03E+01 | 6,51E+01 | 2,42E+01 |
| 4,2 | 2,86E-01 | 7,88E+00 | 6,26E+01 | 2,93E+01 |
| 4,3 | 1,71E-01 | 5,91E+00 | 5,91E+01 | 3,48E+01 |
| 4,4 | 9,99E-02 | 4,36E+00 | 5,49E+01 | 4,07E+01 |
| 4,5 | 5,75E-02 | 3,16E+00 | 5,01E+01 | 4,67E+01 |
| 4,6 | 3,26E-02 | 2,25E+00 | 4,49E+01 | 5,28E+01 |
| 4,7 | 1,81E-02 | 1,58E+00 | 3,97E+01 | 5,87E+01 |
| 4,8 | 9,97E-03 | 1,09E+00 | 3,46E+01 | 6,44E+01 |
| 4,9 | 5,40E-03 | 7,46E-01 | 2,97E+01 | 6,96E+01 |
| 5 | 2,89E-03 | 5,03E-01 | 2,52E+01 | 7,43E+01 |
| 5,1 | 1,53E-03 | 3,35E-01 | 2,11E+01 | 7,86E+01 |
| 5,2 | 8,04E-04 | 2,21E-01 | 1,76E+01 | 8,22E+01 |
| 5,3 | 4,18E-04 | 1,45E-01 | 1,45E+01 | 8,54E+01 |
| 5,4 | 2,16E-04 | 9,44E-02 | 1,19E+01 | 8,81E+01 |
| 5,5 | 1,11E-04 | 6,11E-02 | 9,67E+00 | 9,03E+01 |
| 5,6 | 5,68E-05 | 3,93E-02 | 7,84E+00 | 9,21E+01 |
| 5,7 | 2,89E-05 | 2,52E-02 | 6,33E+00 | 9,37E+01 |
| 5,8 | 1,47E-05 | 1,61E-02 | 5,10E+00 | 9,49E+01 |
| 5,9 | 7,45E-06 | 1,03E-02 | 4,09E+00 | 9,59E+01 |
| 6 | 3,76E-06 | 6,54E-03 | 3,28E+00 | 9,67E+01 |

**Tabla30. pH y concentración de las especies encontradas en el sistema V (III)-
cisteína- ácido glutámico. R=1:2:1**

| pH | $[V(H_2Cis)(HGlu)]^{2+}$ | $[V(HCis)(HGlu)]^+$ | $[V(Cis)(HGlu)]$ | $[V(Cis)(HGlu)(OH)]^-$ |
|-----|--------------------------|---------------------|------------------|------------------------|
| 1 | 9,75E+01 | 1,69E+00 | 8,49E-03 | 2,50E-06 |
| 1,1 | 9,71E+01 | 2,12E+00 | 1,34E-02 | 4,98E-06 |
| 1,2 | 9,67E+01 | 2,66E+00 | 2,11E-02 | 9,89E-06 |
| 1,3 | 9,61E+01 | 3,33E+00 | 3,33E-02 | 1,96E-05 |
| 1,4 | 9,53E+01 | 4,16E+00 | 5,24E-02 | 3,88E-05 |
| 1,5 | 9,43E+01 | 5,18E+00 | 8,21E-02 | 7,66E-05 |
| 1,6 | 9,30E+01 | 6,44E+00 | 1,28E-01 | 1,51E-04 |
| 1,7 | 9,15E+01 | 7,97E+00 | 2,00E-01 | 2,96E-04 |
| 1,8 | 8,96E+01 | 9,82E+00 | 3,10E-01 | 5,78E-04 |
| 1,9 | 8,72E+01 | 1,20E+01 | 4,79E-01 | 1,12E-03 |

| Continuación tabla 30 | | | | |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| 2 | 8,44E+01 | 1,47E+01 | 7,35E-01 | 2,17E-03 |
| 2,1 | 8,10E+01 | 1,77E+01 | 1,12E+00 | 4,15E-03 |
| 2,2 | 7,69E+01 | 2,12E+01 | 1,68E+00 | 7,87E-03 |
| 2,3 | 7,23E+01 | 2,51E+01 | 2,51E+00 | 1,48E-02 |
| 2,4 | 6,69E+01 | 2,92E+01 | 3,68E+00 | 2,73E-02 |
| 2,5 | 6,10E+01 | 3,35E+01 | 5,31E+00 | 4,96E-02 |
| 2,6 | 5,46E+01 | 3,77E+01 | 7,53E+00 | 8,85E-02 |
| 2,7 | 4,77E+01 | 4,16E+01 | 1,04E+01 | 1,54E-01 |
| 2,8 | 4,08E+01 | 4,47E+01 | 1,41E+01 | 2,63E-01 |
| 2,9 | 3,40E+01 | 4,69E+01 | 1,87E+01 | 4,37E-01 |
| 3 | 2,75E+01 | 4,78E+01 | 2,39E+01 | 7,07E-01 |
| 3,1 | 2,16E+01 | 4,73E+01 | 2,99E+01 | 1,11E+00 |
| 3,2 | 1,65E+01 | 4,55E+01 | 3,62E+01 | 1,69E+00 |
| 3,3 | 1,23E+01 | 4,26E+01 | 4,26E+01 | 2,51E+00 |
| 3,4 | 8,87E+00 | 3,87E+01 | 4,88E+01 | 3,61E+00 |
| 3,5 | 6,24E+00 | 3,43E+01 | 5,44E+01 | 5,08E+00 |
| 3,6 | 4,28E+00 | 2,96E+01 | 5,91E+01 | 6,95E+00 |
| 3,7 | 2,87E+00 | 2,50E+01 | 6,28E+01 | 9,29E+00 |
| 3,8 | 1,88E+00 | 2,06E+01 | 6,53E+01 | 1,22E+01 |
| 3,9 | 1,21E+00 | 1,67E+01 | 6,65E+01 | 1,56E+01 |
| 4 | 7,62E-01 | 1,32E+01 | 6,64E+01 | 1,96E+01 |
| 4,1 | 4,71E-01 | 1,03E+01 | 6,51E+01 | 2,42E+01 |
| 4,2 | 2,86E-01 | 7,88E+00 | 6,26E+01 | 2,93E+01 |
| 4,3 | 1,70E-01 | 5,91E+00 | 5,91E+01 | 3,48E+01 |
| 4,4 | 9,99E-02 | 4,36E+00 | 5,49E+01 | 4,07E+01 |
| 4,5 | 5,75E-02 | 3,16E+00 | 5,01E+01 | 4,67E+01 |
| 4,6 | 3,25E-02 | 2,25E+00 | 4,49E+01 | 5,28E+01 |
| 4,7 | 1,81E-02 | 1,58E+00 | 3,97E+01 | 5,87E+01 |
| 4,8 | 9,97E-03 | 1,09E+00 | 3,46E+01 | 6,44E+01 |
| 4,9 | 5,40E-03 | 7,46E-01 | 2,97E+01 | 6,96E+01 |
| 5 | 2,89E-03 | 5,03E-01 | 2,52E+01 | 7,43E+01 |
| 5,1 | 1,53E-03 | 3,35E-01 | 2,11E+01 | 7,85E+01 |
| 5,2 | 8,04E-04 | 2,21E-01 | 1,76E+01 | 8,22E+01 |
| 5,3 | 4,18E-04 | 1,45E-01 | 1,45E+01 | 8,54E+01 |
| 5,4 | 2,16E-04 | 9,43E-02 | 1,19E+01 | 8,80E+01 |
| 5,5 | 1,11E-04 | 6,10E-02 | 9,67E+00 | 9,03E+01 |
| 5,6 | 5,68E-05 | 3,93E-02 | 7,84E+00 | 9,21E+01 |

| Continuación tabla 30 | | | | |
|-----------------------|----------|----------|----------|----------|
| 5,7 | 2,89E-05 | 2,52E-02 | 6,33E+00 | 9,37E+01 |
| 5,8 | 1,47E-05 | 1,61E-02 | 5,10E+00 | 9,49E+01 |
| 5,9 | 7,45E-06 | 1,03E-02 | 4,09E+00 | 9,59E+01 |
| 6 | 3,76E-06 | 6,54E-03 | 3,28E+00 | 9,67E+01 |

8.7. Tablas de datos para el sistema V (III) —cisteína-histidina.

Tabla 31. pH y concentración de las especies encontradas en el sistema V (III)- cisteína- histidina. R=1:1:1

| pH | [VHCis] ⁺² | [V(HCis)(HHis)] ²⁺ | [V(HCis)(His)] ⁺ | [V(Cis)(His)] | [V(Cis)(His)(OH)] ⁻ |
|-----|-----------------------|-------------------------------|-----------------------------|---------------|--------------------------------|
| 1 | 1,08E+01 | 8,57E+01 | 3,18E-01 | 8,57E-05 | 1,30E-08 |
| 1,1 | 8,77E+00 | 8,85E+01 | 4,14E-01 | 1,40E-04 | 2,67E-08 |
| 1,2 | 7,10E+00 | 9,07E+01 | 5,34E-01 | 2,28E-04 | 5,47E-08 |
| 1,3 | 5,73E+00 | 9,24E+01 | 6,85E-01 | 3,68E-04 | 1,11E-07 |
| 1,4 | 4,61E+00 | 9,37E+01 | 8,74E-01 | 5,91E-04 | 2,25E-07 |
| 1,5 | 3,71E+00 | 9,46E+01 | 1,11E+00 | 9,46E-04 | 4,53E-07 |
| 1,6 | 2,99E+00 | 9,52E+01 | 1,41E+00 | 1,51E-03 | 9,09E-07 |
| 1,7 | 2,41E+00 | 9,55E+01 | 1,78E+00 | 2,40E-03 | 1,82E-06 |
| 1,8 | 1,94E+00 | 9,56E+01 | 2,24E+00 | 3,81E-03 | 3,63E-06 |
| 1,9 | 1,56E+00 | 9,55E+01 | 2,82E+00 | 6,02E-03 | 7,24E-06 |
| 2 | 1,26E+00 | 9,51E+01 | 3,53E+00 | 9,51E-03 | 1,44E-05 |
| 2,1 | 1,02E+00 | 9,45E+01 | 4,42E+00 | 1,50E-02 | 2,85E-05 |
| 2,2 | 8,32E-01 | 9,36E+01 | 5,51E+00 | 2,35E-02 | 5,64E-05 |
| 2,3 | 6,78E-01 | 9,24E+01 | 6,85E+00 | 3,68E-02 | 1,11E-04 |
| 2,4 | 5,55E-01 | 9,09E+01 | 8,48E+00 | 5,74E-02 | 2,18E-04 |
| 2,5 | 4,55E-01 | 8,90E+01 | 1,05E+01 | 8,90E-02 | 4,26E-04 |
| 2,6 | 3,74E-01 | 8,67E+01 | 1,28E+01 | 1,37E-01 | 8,28E-04 |
| 2,7 | 3,09E-01 | 8,39E+01 | 1,56E+01 | 2,11E-01 | 1,60E-03 |
| 2,8 | 2,55E-01 | 8,05E+01 | 1,89E+01 | 3,21E-01 | 3,06E-03 |
| 2,9 | 2,11E-01 | 7,67E+01 | 2,26E+01 | 4,84E-01 | 5,82E-03 |
| 3 | 1,75E-01 | 7,23E+01 | 2,68E+01 | 7,23E-01 | 1,09E-02 |
| 3,1 | 1,44E-01 | 6,73E+01 | 3,15E+01 | 1,07E+00 | 2,03E-02 |

| Continuación tabla 31 | | | | | |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 3,2 | 1,19E-01 | 6,19E+01 | 3,64E+01 | 1,55E+00 | 3,73E-02 |
| 3,3 | 9,70E-02 | 5,61E+01 | 4,15E+01 | 2,23E+00 | 6,74E-02 |
| 3,4 | 7,87E-02 | 5,00E+01 | 4,67E+01 | 3,15E+00 | 1,20E-01 |
| 3,5 | 6,33E-02 | 4,38E+01 | 5,15E+01 | 4,38E+00 | 2,10E-01 |
| 3,6 | 5,03E-02 | 3,78E+01 | 5,59E+01 | 5,99E+00 | 3,61E-01 |
| 3,7 | 3,93E-02 | 3,19E+01 | 5,94E+01 | 8,02E+00 | 6,08E-01 |
| 3,8 | 3,03E-02 | 2,64E+01 | 6,20E+01 | 1,05E+01 | 1,01E+00 |
| 3,9 | 2,29E-02 | 2,15E+01 | 6,34E+01 | 1,35E+01 | 1,63E+00 |
| 4 | 1,69E-02 | 1,70E+01 | 6,33E+01 | 1,70E+01 | 2,58E+00 |
| 4,1 | 1,22E-02 | 1,32E+01 | 6,18E+01 | 2,09E+01 | 3,99E+00 |
| 4,2 | 8,53E-03 | 1,00E+01 | 5,89E+01 | 2,51E+01 | 6,02E+00 |
| 4,3 | 5,80E-03 | 7,36E+00 | 5,45E+01 | 2,93E+01 | 8,84E+00 |
| 4,4 | 3,82E-03 | 5,25E+00 | 4,90E+01 | 3,31E+01 | 1,26E+01 |
| 4,5 | 2,44E-03 | 3,63E+00 | 4,27E+01 | 3,63E+01 | 1,74E+01 |
| 4,6 | 1,51E-03 | 2,43E+00 | 3,59E+01 | 3,85E+01 | 2,32E+01 |
| 4,7 | 9,09E-04 | 1,57E+00 | 2,92E+01 | 3,94E+01 | 2,99E+01 |
| 4,8 | 5,31E-04 | 9,78E-01 | 2,29E+01 | 3,89E+01 | 3,72E+01 |
| 4,9 | 3,03E-04 | 5,90E-01 | 1,74E+01 | 3,72E+01 | 4,48E+01 |
| 5 | 1,69E-04 | 3,45E-01 | 1,28E+01 | 3,45E+01 | 5,23E+01 |
| 5,1 | 9,25E-05 | 1,97E-01 | 9,20E+00 | 3,12E+01 | 5,94E+01 |
| 5,2 | 4,98E-05 | 1,09E-01 | 6,45E+00 | 2,75E+01 | 6,60E+01 |
| 5,3 | 2,65E-05 | 5,97E-02 | 4,42E+00 | 2,38E+01 | 7,18E+01 |
| 5,4 | 1,40E-05 | 3,20E-02 | 2,99E+00 | 2,02E+01 | 7,68E+01 |
| 5,5 | 7,30E-06 | 1,69E-02 | 1,99E+00 | 1,69E+01 | 8,11E+01 |
| 5,6 | 3,79E-06 | 8,86E-03 | 1,31E+00 | 1,40E+01 | 8,47E+01 |
| 5,7 | 1,96E-06 | 4,60E-03 | 8,56E-01 | 1,15E+01 | 8,76E+01 |
| 5,8 | 1,01E-06 | 2,37E-03 | 5,55E-01 | 9,43E+00 | 9,00E+01 |
| 5,9 | 5,24E-07 | 1,21E-03 | 3,58E-01 | 7,65E+00 | 9,20E+01 |
| 6 | 2,70E-07 | 6,19E-04 | 2,30E-01 | 6,19E+00 | 9,36E+01 |

Tabla 32. pH y concentración de las especies encontradas en el sistema V (III)-cisteína- histidina. R=1:1:2

| pH | [VHCis] ²⁺ | [V(HCis)(HHis)] ²⁺ | [V(HCis)(His)] ⁺ | [V(Cis)(His)] | V(Cis)(His)(OH)] ⁻ |
|-----|-----------------------|-------------------------------|-----------------------------|---------------|-------------------------------|
| 1 | 1,35E+00 | 9,52E+01 | 3,54E-01 | 9,52E-05 | 1,44E-08 |
| 1,1 | 8,74E-01 | 9,65E+01 | 4,51E-01 | 1,53E-04 | 2,91E-08 |
| 1,2 | 5,62E-01 | 9,73E+01 | 5,73E-01 | 2,44E-04 | 5,86E-08 |
| 1,3 | 3,60E-01 | 9,78E+01 | 7,25E-01 | 3,89E-04 | 1,18E-07 |
| 1,4 | 2,31E-01 | 9,81E+01 | 9,15E-01 | 6,19E-04 | 2,35E-07 |
| 1,5 | 1,48E-01 | 9,82E+01 | 1,15E+00 | 9,82E-04 | 4,70E-07 |
| 1,6 | 9,49E-02 | 9,81E+01 | 1,45E+00 | 1,55E-03 | 9,37E-07 |
| 1,7 | 6,10E-02 | 9,78E+01 | 1,82E+00 | 2,46E-03 | 1,86E-06 |
| 1,8 | 3,94E-02 | 9,75E+01 | 2,28E+00 | 3,88E-03 | 3,71E-06 |
| 1,9 | 2,55E-02 | 9,70E+01 | 2,86E+00 | 6,12E-03 | 7,36E-06 |
| 2 | 1,66E-02 | 9,63E+01 | 3,58E+00 | 9,63E-03 | 1,46E-05 |
| 2,1 | 1,09E-02 | 9,55E+01 | 4,46E+00 | 1,51E-02 | 2,88E-05 |
| 2,2 | 7,17E-03 | 9,44E+01 | 5,56E+00 | 2,37E-02 | 5,69E-05 |
| 2,3 | 4,76E-03 | 9,30E+01 | 6,90E+00 | 3,70E-02 | 1,12E-04 |
| 2,4 | 3,19E-03 | 9,14E+01 | 8,53E+00 | 5,77E-02 | 2,19E-04 |
| 2,5 | 2,15E-03 | 8,94E+01 | 1,05E+01 | 8,94E-02 | 4,28E-04 |
| 2,6 | 1,46E-03 | 8,70E+01 | 1,29E+01 | 1,38E-01 | 8,31E-04 |
| 2,7 | 1,00E-03 | 8,41E+01 | 1,57E+01 | 2,11E-01 | 1,60E-03 |
| 2,8 | 6,90E-04 | 8,08E+01 | 1,89E+01 | 3,21E-01 | 3,07E-03 |
| 2,9 | 4,77E-04 | 7,69E+01 | 2,27E+01 | 4,85E-01 | 5,83E-03 |
| 3 | 3,30E-04 | 7,24E+01 | 2,69E+01 | 7,24E-01 | 1,10E-02 |
| 3,1 | 2,29E-04 | 6,74E+01 | 3,15E+01 | 1,07E+00 | 2,04E-02 |
| 3,2 | 1,58E-04 | 6,20E+01 | 3,65E+01 | 1,56E+00 | 3,73E-02 |
| 3,3 | 1,09E-04 | 5,61E+01 | 4,16E+01 | 2,23E+00 | 6,75E-02 |
| 3,4 | 7,41E-05 | 5,01E+01 | 4,67E+01 | 3,16E+00 | 1,20E-01 |
| 3,5 | 5,00E-05 | 4,39E+01 | 5,16E+01 | 4,39E+00 | 2,10E-01 |
| 3,6 | 3,33E-05 | 3,78E+01 | 5,59E+01 | 5,99E+00 | 3,61E-01 |
| 3,7 | 2,19E-05 | 3,19E+01 | 5,95E+01 | 8,02E+00 | 6,09E-01 |
| 3,8 | 1,42E-05 | 2,65E+01 | 6,20E+01 | 1,05E+01 | 1,01E+00 |
| 3,9 | 9,02E-06 | 2,15E+01 | 6,34E+01 | 1,35E+01 | 1,63E+00 |
| 4 | 5,63E-06 | 1,70E+01 | 6,34E+01 | 1,70E+01 | 2,58E+00 |
| 4,1 | 3,44E-06 | 1,32E+01 | 6,19E+01 | 2,10E+01 | 3,99E+00 |
| 4,2 | 2,05E-06 | 1,00E+01 | 5,89E+01 | 2,51E+01 | 6,03E+00 |

| Continuación tabla 32 | | | | | |
|-----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 4,3 | 1,19E-06 | 7,36E+00 | 5,45E+01 | 2,93E+01 | 8,84E+00 |
| 4,4 | 6,75E-07 | 5,25E+00 | 4,90E+01 | 3,31E+01 | 1,26E+01 |
| 4,5 | 3,70E-07 | 3,63E+00 | 4,27E+01 | 3,63E+01 | 1,74E+01 |
| 4,6 | 1,96E-07 | 2,43E+00 | 3,59E+01 | 3,85E+01 | 2,32E+01 |
| 4,7 | 1,01E-07 | 1,57E+00 | 2,92E+01 | 3,94E+01 | 2,99E+01 |
| 4,8 | 4,99E-08 | 9,78E-01 | 2,29E+01 | 3,89E+01 | 3,72E+01 |
| 4,9 | 2,40E-08 | 5,90E-01 | 1,74E+01 | 3,72E+01 | 4,48E+01 |
| 5 | 1,12E-08 | 3,45E-01 | 1,28E+01 | 3,45E+01 | 5,23E+01 |
| 5,1 | 5,08E-09 | 1,97E-01 | 9,21E+00 | 3,12E+01 | 5,94E+01 |
| 5,2 | 2,26E-09 | 1,09E-01 | 6,45E+00 | 2,75E+01 | 6,60E+01 |
| 5,3 | 9,86E-10 | 5,97E-02 | 4,42E+00 | 2,38E+01 | 7,18E+01 |
| 5,4 | 4,24E-10 | 3,20E-02 | 2,99E+00 | 2,02E+01 | 7,68E+01 |
| 5,5 | 1,81E-10 | 1,69E-02 | 1,99E+00 | 1,69E+01 | 8,11E+01 |
| 5,6 | 7,63E-11 | 8,86E-03 | 1,31E+00 | 1,40E+01 | 8,47E+01 |
| 5,7 | 3,21E-11 | 4,60E-03 | 8,56E-01 | 1,15E+01 | 8,76E+01 |
| 5,8 | 1,34E-11 | 2,37E-03 | 5,55E-01 | 9,43E+00 | 9,00E+01 |
| 5,9 | 5,64E-12 | 1,21E-03 | 3,58E-01 | 7,65E+00 | 9,20E+01 |
| 6 | 2,37E-12 | 6,19E-04 | 2,30E-01 | 6,19E+00 | 9,36E+01 |

Tabla 33. pH y concentración de las especies encontradas en el sistema V (III)-cisteína- histidina. R=1:2:1

| pH | $[V(HCis)]^{2+}$ | $[V(HCis)(HHis)]^{2+}$ | $[V(HCis)(His)]^+$ | $[V(Cis)(His)]$ | $[V(Cis)(His)(OH)]^-$ |
|-----|------------------|------------------------|--------------------|-----------------|-----------------------|
| 1 | 1,13E+01 | 8,83E+01 | 3,28E-01 | 8,83E-05 | 1,34E-08 |
| 1,1 | 9,09E+00 | 9,05E+01 | 4,23E-01 | 1,43E-04 | 2,73E-08 |
| 1,2 | 7,31E+00 | 9,21E+01 | 5,43E-01 | 2,31E-04 | 5,55E-08 |
| 1,3 | 5,87E+00 | 9,34E+01 | 6,93E-01 | 3,72E-04 | 1,12E-07 |
| 1,4 | 4,71E+00 | 9,44E+01 | 8,81E-01 | 5,96E-04 | 2,26E-07 |
| 1,5 | 3,78E+00 | 9,51E+01 | 1,12E+00 | 9,51E-04 | 4,55E-07 |
| 1,6 | 3,04E+00 | 9,56E+01 | 1,41E+00 | 1,51E-03 | 9,13E-07 |
| 1,7 | 2,44E+00 | 9,58E+01 | 1,78E+00 | 2,41E-03 | 1,83E-06 |
| 1,8 | 1,96E+00 | 9,58E+01 | 2,25E+00 | 3,81E-03 | 3,64E-06 |
| 1,9 | 1,58E+00 | 9,56E+01 | 2,82E+00 | 6,03E-03 | 7,25E-06 |
| 2 | 1,28E+00 | 9,52E+01 | 3,54E+00 | 9,52E-03 | 1,44E-05 |

| Continuación tabla 33 | | | | | |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 2,1 | 1,03E+00 | 9,45E+01 | 4,42E+00 | 1,50E-02 | 2,85E-05 |
| 2,2 | 8,39E-01 | 9,36E+01 | 5,51E+00 | 2,35E-02 | 5,64E-05 |
| 2,3 | 6,83E-01 | 9,24E+01 | 6,85E+00 | 3,68E-02 | 1,11E-04 |
| 2,4 | 5,58E-01 | 9,09E+01 | 8,48E+00 | 5,74E-02 | 2,18E-04 |
| 2,5 | 4,57E-01 | 8,90E+01 | 1,05E+01 | 8,90E-02 | 4,26E-04 |
| 2,6 | 3,76E-01 | 8,67E+01 | 1,28E+01 | 1,37E-01 | 8,28E-04 |
| 2,7 | 3,10E-01 | 8,39E+01 | 1,56E+01 | 2,11E-01 | 1,60E-03 |
| 2,8 | 2,56E-01 | 8,06E+01 | 1,89E+01 | 3,21E-01 | 3,06E-03 |
| 2,9 | 2,11E-01 | 7,67E+01 | 2,26E+01 | 4,84E-01 | 5,82E-03 |
| 3 | 1,74E-01 | 7,23E+01 | 2,68E+01 | 7,23E-01 | 1,09E-02 |
| 3,1 | 1,43E-01 | 6,73E+01 | 3,15E+01 | 1,07E+00 | 2,03E-02 |
| 3,2 | 1,17E-01 | 6,19E+01 | 3,64E+01 | 1,55E+00 | 3,73E-02 |
| 3,3 | 9,54E-02 | 5,61E+01 | 4,15E+01 | 2,23E+00 | 6,74E-02 |
| 3,4 | 7,70E-02 | 5,00E+01 | 4,66E+01 | 3,15E+00 | 1,20E-01 |
| 3,5 | 6,15E-02 | 4,38E+01 | 5,15E+01 | 4,38E+00 | 2,10E-01 |
| 3,6 | 4,84E-02 | 3,78E+01 | 5,59E+01 | 5,99E+00 | 3,61E-01 |
| 3,7 | 3,76E-02 | 3,19E+01 | 5,94E+01 | 8,02E+00 | 6,08E-01 |
| 3,8 | 2,87E-02 | 2,64E+01 | 6,20E+01 | 1,05E+01 | 1,01E+00 |
| 3,9 | 2,15E-02 | 2,15E+01 | 6,34E+01 | 1,35E+01 | 1,63E+00 |
| 4 | 1,57E-02 | 1,70E+01 | 6,33E+01 | 1,70E+01 | 2,58E+00 |
| 4,1 | 1,12E-02 | 1,32E+01 | 6,18E+01 | 2,09E+01 | 3,99E+00 |
| 4,2 | 7,81E-03 | 1,00E+01 | 5,89E+01 | 2,51E+01 | 6,02E+00 |
| 4,3 | 5,29E-03 | 7,36E+00 | 5,45E+01 | 2,93E+01 | 8,84E+00 |
| 4,4 | 3,48E-03 | 5,25E+00 | 4,90E+01 | 3,31E+01 | 1,26E+01 |
| 4,5 | 2,22E-03 | 3,63E+00 | 4,27E+01 | 3,63E+01 | 1,74E+01 |
| 4,6 | 1,38E-03 | 2,43E+00 | 3,59E+01 | 3,85E+01 | 2,32E+01 |
| 4,7 | 8,29E-04 | 1,57E+00 | 2,92E+01 | 3,94E+01 | 2,99E+01 |
| 4,8 | 4,85E-04 | 9,78E-01 | 2,29E+01 | 3,89E+01 | 3,72E+01 |
| 4,9 | 2,76E-04 | 5,90E-01 | 1,74E+01 | 3,72E+01 | 4,48E+01 |
| 5 | 1,54E-04 | 3,45E-01 | 1,28E+01 | 3,45E+01 | 5,23E+01 |
| 5,1 | 8,39E-05 | 1,97E-01 | 9,20E+00 | 3,12E+01 | 5,94E+01 |
| 5,2 | 4,49E-05 | 1,09E-01 | 6,45E+00 | 2,75E+01 | 6,60E+01 |
| 5,3 | 2,37E-05 | 5,97E-02 | 4,42E+00 | 2,38E+01 | 7,18E+01 |
| 5,4 | 1,23E-05 | 3,20E-02 | 2,99E+00 | 2,02E+01 | 7,68E+01 |
| 5,5 | 6,32E-06 | 1,69E-02 | 1,99E+00 | 1,69E+01 | 8,11E+01 |
| 5,6 | 3,21E-06 | 8,86E-03 | 1,31E+00 | 1,40E+01 | 8,47E+01 |
| 5,7 | 1,62E-06 | 4,60E-03 | 8,56E-01 | 1,15E+01 | 8,76E+01 |

| Continuación tabla 33 | | | | | |
|------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 5,8 | 8,10E-07 | 2,37E-03 | 5,55E-01 | 9,43E+00 | 9,00E+01 |
| 5,9 | 4,02E-07 | 1,21E-03 | 3,58E-01 | 7,65E+00 | 9,20E+01 |
| 6 | 1,98E-07 | 6,19E-04 | 2,30E-01 | 6,19E+00 | 9,36E+01 |