

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

CENTRO DE EQUILIBRIOS EN SOLUCIÓN



**ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS DE VALENCIA MIXTA DE V (IV, V) CON EL
ÁCIDO GLUTÁMICO POR MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS
ELECTROMOTRICES (25 °C, KCl 3.0 M)**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Br. Ana C. Espinoza G, para
optar al título de Licenciado en
Química.

Octubre 2011

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

**ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS DE VALENCIA MIXTA DE V (IV, V) CON EL
ÁCIDO GLUTÁMICO POR MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS
ELECTROMOTRICES (25 °C, KCl 3.0 M)**

presentado por la Br: Ana Carolina Espinoza, C.I 16.432.791, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciado en Química.

Dra. Mary Lorena Araujo

(Tutor)

Dr. José Daniel Martínez

(Tutor)

Dr. Lorenzo Echeverría

(Jurado)

Dra. Soraya Taboada

(Jurado)

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

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

ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS DE VALENCIA MIXTA DE V (IV, V) CON EL ÁCIDO GLUTÁMICO POR MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES (25 °C, KCl 3.0 M)

que presenta la Br: Ana Carolina Espinoza, C.I. 16.432.791, para aspirar al Título de Licenciado en Química, ha sido realizado en los laboratorios Centro de Equilibrios en Solución (CES) de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela bajo nuestra dirección durante el año 2011 y con esta fecha autorizamos su presentación.

Dra. Mary Lorena Araujo

(Director)

Dr. José Daniel Martínez

(Director)

DEDICATORIA

Papá: a ti que te has sacrificado por darnos la educación que recibimos, este logro te lo dedico a ti. Gracias por el apoyo y la confianza y sobre todo por la paciencia que has tenido para que llegue este momento, Pues ese momento llego y no hay otra persona con quien quiera compartirlo más que contigo. Te Amo con todo mi ser

AGRADECIMIENTOS

A Dios y a la virgen de Fátima por darme la fortaleza necesaria para seguir adelante y vivir el día a día a plenitud.

A mi madre querida, que más que una madre eres mi mejor amiga: gracias por todo lo que me has dado y hacer de mi la mujer que soy hoy en día. Te Amo

A mi hermana, con la que he compartido toda mi vida. Gracias por ser mi confidente y estar en cada etapa de mi vida. Te Quiero.

A mis abuelos, que desde el cielo me guían y me dan su bendición. A ustedes, que aunque no están físicamente, están en mi corazón y espero estén orgullosos de mí. Los extraño

A Gustavo, por ser una de las personas más importantes en mi vida, no tengo palabras para decirte lo mucho que te quiero. Gracias por todos y cada uno de los momentos que hemos compartido, y que a pesar de todo lo que hemos vivido siempre tendrás un lugar especial en mi corazón. Te Amo

A la profesora Mary Lorena Araujo por brindarme la oportunidad de realizar este proyecto, y por ser más que una profesora una amiga. Gracias por tus enseñanzas y tus consejos, y por escucharme cuando más lo necesitaba.

Al profesor José Daniel Martínez a quien le estoy totalmente agradecida por toda la dedicación prestada para que se realizara este proyecto.

A mis compañeros del CES, sobre todo a Karla por su paciencia y colaboración a lo largo de este tiempo. A José Ignacio, por alegrarme las mañanas con sus chistes y sus peleas. A Nayarik por hacerme compañía en las tardes de silencio y porque con el tiempo resultó ser una gran compañera.

A todos los que hacen vida en el CES, los profesores: Chinaa, Gilberto; Julio, Lupe, Marisol, Mari Carmen; gracias por hacer de la hora del almuerzo un momento agradable.

A Werner, quien es una persona muy especial, gracias por hacerme siempre reír con tus locuras, y por estar siempre pendiente de mí.

A Walther, Neo, Ross, Kamel, Andhres, Claudia, Luisa, Gloria, Mariana, Alejandra, Angela, Eldy, Jacqueline, Alber, Diego, Yosmar, J.J, Leidy, Valeria, Ruben Juseth, gracias a ustedes por hacer de mi experiencia en la universidad una de las más gratificantes en mi vida.

A Jonathan, a ti que me has ayudado de forma incondicional a lo largo de mi carrera, gracias por ser un gran amigo y una excelente persona. Gracias por tu apoyo y por tus palabras de aliento. Te quiero mucho.

A todos mis profesores, gracias a ustedes por todos los conocimientos impartidos y por hacer que uno realmente ame esta carrera, gracias por darme toda la formación académica necesaria para poder culminar esta etapa de mi vida. Gracias por su dedicación y devoción a tan linda labor como lo es la de enseñar.

Y por último y no menos importante, agradezco a la Universidad Central de Venezuela y en especial a la facultad de Ciencias por abrirme las puertas de tan importante institución para poderme formar tanto profesional como personalmente.

Gracias a todos los que de una manera u otra hicieron que esto fuera posible, gracias por ayudarme y compartir conmigo esta etapa tan importante en mi vida. Simplemente GRACIAS

SÍMBOLOS.....	2
1. INTRODUCCIÓN.....	4
1.1. Química del Vanadio.....	5
1.1.1 Generalidades.....	5
1.1.2 Ocurrencias naturales del Vanadio.....	8
1.1.3 Aplicaciones medicinales del vanadio.....	9
1.2. Química del vanadio (IV) en disolución acuosa.....	10
1.3. Química del vanadio (V).....	13
1.4. Complejos de valencia mixta de V(V, IV).....	16
1.5. Química de los aminoácidos.....	18
1.5.1. Generalidades.....	18
1.5.2. Estereoquímica de los α -aminoácidos.....	22
1.5.3. Aminoácidos esenciales y no esenciales.....	23
1.5.4. Sistema H^+ - ácido glutámico.....	24
1.6. Complejos de vanadio (IV) con el ácido glutámico.....	28
1.7. Complejos de vanadio (V) con el ácido glutámico.....	29
1.8. Complejos de valencia mixta V(IV,V) con el ácido glutámico.....	30
2. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	31
2.1. Ley de acción de masas.....	32
2.2. Escala de actividades.....	33
3. OBJETIVOS.....	34
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	36
4.1. Reactivos y disoluciones.....	37
4.2. Medidas de fuerzas electromotrices <i>emf</i> (H).....	38

4.3. Instrumentos de medida.....	39
4.4. Procedimiento de medida.....	40
4.5. Tratamiento de los datos.....	41
5. <i>RERSULTADOS Y DISCUSIÓN</i>	43
5.1. Sistema H^+ - ácido glutámico.....	44
5.2. Sistema H^+ - Vanadio (V) - Vanadio (IV) - ácido glutámico.....	47
6. <i>CONCLUSIONES</i>	54
7. <i>BIBLIOGRAFÍA</i>	56

H, B, C, L	concentraciones totales (analíticas) de H^+ , V(V), V(IV), ácido glutámico
<i>h, b, c, l</i>	concentraciones en equilibrio de H^+ , V(V), V(IV), ácido glutámico
β_{pqrs}	constante de equilibrio en el nivel HL ó H_2L
Φ_{pqrs}	cociente de coeficientes de actividad = $f_{pqr} / (f_H^p \cdot f_{VO}^q \cdot f_{HC}^r)$
<i>f</i>	coeficiente de actividad
β_{pqrs}^*	constante de equilibrio en el nivel L^{2-}
(p, q, r)	designación abreviada de un complejo en el nivel HL ó H_2L
(P, q, r)	designación abreviada de un complejo en el nivel L^{2-}
<i>emf(H)</i>	medidas de fuerza electromotriz con un electrodo reversible a H^+
<i>E</i>	potencial (mV) de la pila []
<i>E_o</i>	potencial estándar (mV) de la pila []
EV	electrodo de vidrio
REF	Semi-pila de referencia
M	moles/L
mM	milimoles/L
<i>pH</i>	$-\log h$
S, T	disoluciones del reactor y bureta
θ_L	n° medio de H^+ asociados por mol de ligando
θ_B	n° medio de H^+ asociados por mol de vanadio V(V)
θ_C	n° medio de H^+ asociados por mol de vanadio V(IV)
θ_{Lf}	n° medio de H^+ asociados por mol de ligando (L^{2-} ó H_2L) pero separando las contribuciones en H^+ de las reacciones de hidrólisis de los metales V(V) y V(IV), Σpc_{pqro} y ácido-base del ligando, Σpc_{p001} y Σpc_{p001} ,
U	suma de mínimos cuadrados
$\sigma(\theta)$	dispersión o desviación estándar $\equiv \sqrt{\frac{U}{((ns * np) - nk)}}$
ns	n° de experimentos
np	n° de puntos en un experimento

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Química del Vanadio

1.1.1 Generalidades

El vanadio es un elemento químico de símbolo V, número atómico 23, peso atómico 50.942 g/mol, está ubicado en la primera serie de transición, perteneciente al grupo 5B de la tabla periódica. Posee la configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$ con sus capas internas completas y tiene 2 isótopos estables.¹

El vanadio está presente en una proporción aproximada del 0.02% en la corteza terrestre, sin embargo está ampliamente distribuido en una gran cantidad de minerales (se calcula que en más de 65), entre los que destacan la *patronita*, VS_4 (un sulfuro complejo), la *vanadinita*, $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ (vanadato de cloro y plomo) y la *carnotita*, $[\text{K}(\text{UO}_2)\text{VO}_4 \cdot 3/2 \text{H}_2\text{O}]$; este último es más importante como mineral de uranio, pero por lo general se recupera también el vanadio.¹

En su forma pura es blando y dúctil. Puede trabajarse en caliente y frío fácilmente, pero debe calentarse en una atmósfera inerte o al vacío a causa de que se oxida rápido a temperaturas por encima del punto de fusión de su óxido. La resistencia del vanadio a los ácidos clorhídrico y sulfúrico es notable y resiste el ataque del agua regia mejor que la mayor parte de los aceros inoxidable. Sin embargo, el vanadio no resiste al ácido nítrico.²

Fue descubierto originalmente por Andrés Manuel del Río, mineralogista mexicano de origen español, en 1801. Del Río extrajo el elemento de una muestra de plomo "marrón" de mineral mexicano, cuyas sales presentaban una gran variedad de colores, y como resultado llamó al elemento Panchromium (que significa "todos los

colores"). Más tarde, Del Río cambió el nombre del elemento a Erythronium (que significa "rojo"), ya que la mayoría de sus sales al calentarse tomaron una tonalidad rojiza. En 1805, el químico francés Hippolyte Victor Collet-Descotils, respaldado por Alexander von Humboldt, declararon incorrectamente que el nuevo elemento descubierto por Del Río había sido sólo una muestra impura de cromo. Del Río aceptó la declaración de Collet-Descotils, y se retractó de su afirmación.³

En 1831, el químico sueco, Nils Gabriel Sefström, redescubrió el elemento en un óxido mientras trabajaba con minerales de hierro. Más tarde, ese mismo año, Friedrich Wöhler confirmó los principios de la obra de Del Río. 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.⁴ En 1831, el geólogo George William Featherstonhaugh sugirió que el vanadio debería llamarse "Rionium" en honor a Del Río, pero esta sugerencia no fue seguida.⁵

El aislamiento del vanadio fue difícil. En 1831, Jöns Jacob Berzelius informó la obtención del metal, pero Henry Enfield Roscoe demostró que en realidad había obtenido nitruro de vanadio (VN). Roscoe obtuvo finalmente el metal en 1867 por la reducción de vanadio (III), VCl_3 , con el hidrógeno.⁶

El vanadio es un metal traza que se encuentra de forma natural tanto en el suelo como en el agua,⁷ presenta estados de oxidación de +2, +3, +4 y +5, estos reaccionan fácilmente con carbono, nitrógeno y oxígeno a temperaturas elevadas. Los iones del vanadio constituyen buenos ejemplos de los colores que son típicos de los compuestos de los metales de transición. El V^{+5} como VO_4^{-3} es incoloro. En disolución acuosa el ión vanadilo VO^{+2} es azul oscuro, el ión V^{+3} es verde, y el ion V^{+2} es violeta.⁸ La química de

los dos últimos estados de oxidación, en las formas de vanadilo (vanadio (IV)) y vanadato (vanadio (V)), es particularmente relevante para la acción y los efectos de los compuestos de vanadio en los mamíferos.⁷

El vanadio en medio acuoso presenta una química muy variada en todos sus estados de oxidación, **tabla 1**, cada uno de los cuales exhiben características y propiedades diferentes.

Tabla 1. Características generales del vanadio en disolución acuosa.⁹

Valencia	Coloración	Condiciones	Especies
+2	Violeta		V^{2+} , VOH^+
+3	Azul-verdoso Marrón	$pH < 2.5$	V^{3+} , VOH^{2+} , $V_2(OH)_2^{4+}$, $V_2(OH)_3^{3+}$
+4	Azul marino	$pH < 3$	VO^{2+} , $VOOH^+$, $VO_2(OH)_2^{2+}$, $VO(OH)_2$
		$4 < pH < 10$	$VO(OH)_2(s)$, $V_8O_{42}^{12-}$
+5	Amarillo claro	$1 < pH < 4$	VO_2^+ , VO_2OH
	Anaranjada	$5 < pH < 7$	$H_nV_{10}O_{28}^{n-6}$; (n=3-0)
	Incolora	$8 < pH < 10$	VO_3^- , $V_2O_6^{2-}$, $HV_4O_{13}^{5-}$, $HV_2O_7^{3-}$, $V_4O_{13}^{6-}$, HVO_4^{2-} , $V_2O_7^{2-}$
		$10 < pH < 14$	HVO_4^{2-} , $V_2O_7^{4-}$, VO_4^{3-}

1.1.2 Ocurrencias naturales del Vanadio

El vanadio es un elemento ubicuo disperso en toda la corteza terrestre, ríos, lagos y océanos,⁷ es en realidad el segundo elemento de transición más abundante en el agua de mar, solo superado por el molibdeno y claramente más abundante que el hierro.¹⁰ En la corteza terrestre existe naturalmente un sin número de minerales en estados de oxidación +3, +4 y +5. En la mayoría de los minerales el vanadio se encuentra como un óxido pero ocasionalmente asume el papel de un catión metálico.⁷

La quema o transformación de aceites ricos en vanadio (como el crudo Boscán y el crudo de Cerro Negro en Venezuela), en ausencia de precauciones adecuadas puede conducir a la liberación de cantidades significativas de vanadio aerotransportados en el ambiente. Tales liberaciones son frecuentemente en forma de óxido de vanadio(V), V_2O_5 , y otros óxidos. Estos compuestos una vez dispersados son liberados, y por reacción con el agua, las formas solubles generaran V(V) oxoaniónico, que luego será lixiviado en los ríos, lagos y océanos, donde posteriormente ocurrirá la incorporación a los sedimentos.⁷

El vanadio a menudo se acumula en las raíces y en las semillas de las plantas, y en algunos alimentos como frijoles, remolacha, cebada, trigo y cereales, donde las concentraciones de vanadio son significativas. Aunque la función del vanadio en los mamíferos todavía no se conoce, no hay pruebas considerables que sugieran que el vanadio es un elemento esencial.⁷

1.2. Química del vanadio (IV) en disolución acuosa

En condiciones comunes este importante estado de oxidación del vanadio es el más estable de todos. El V(III) es oxidado a V(IV) por el oxígeno molecular y el V(V) es reducido a V(IV) por agentes reductores relativamente poco energéticos.¹

A parte de unos pocos compuestos como el VCl_4 , la química del vanadio(IV) en disolución acuosa está basada casi exclusivamente en la del ión vanadilo(IV) $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, brevemente VO^{2+} , el cual es uno de los iones divalentes más estables conocidos. La estructura típica de sus complejos es la pirámide cuadrada y pertenece al grupo puntual C_{4v} , **figura 2**, donde el oxígeno del vanadilo se encuentra a una distancia menor que las moléculas de agua que se coordinan al metal en las otras 5 posiciones, es decir, el oxígeno y el átomo de vanadio conviven sobre el plano definido por los ligandos ecuatoriales.^{11,12}

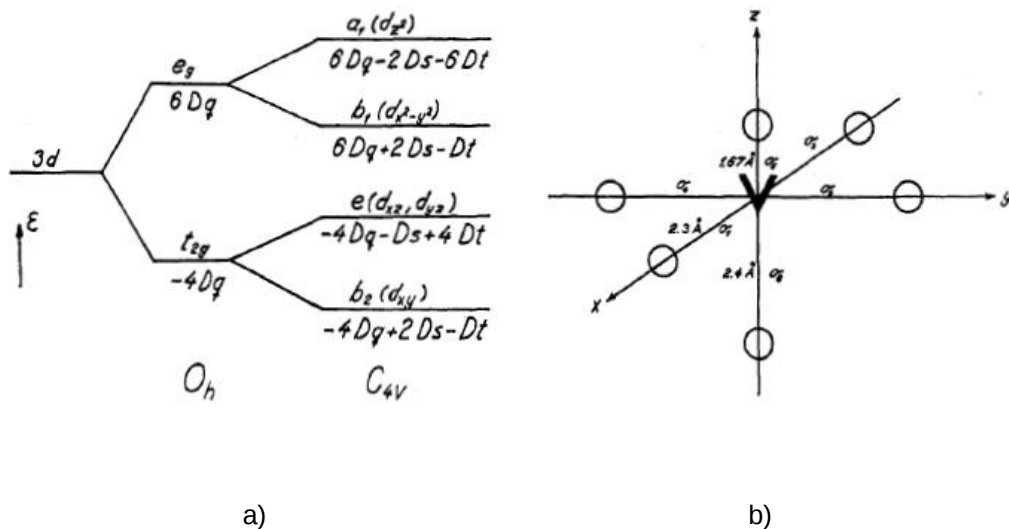


Figura 2. (a) Niveles de energía en campo cristalino octaédrico y simetría comprimida C_{4v} con $(3Ds - 5Dt) > 0$. (b) Estructura del ión complejo $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.^{11,12}

Los complejos del ión VO^{2+} suelen ser especies muy estables, especialmente con ligandos que posean átomos donadores electronegativos, como lo son: F, O y N. Cuando el ligando es polidentado como la EDTA, el ión VO^{2+} al igual que otros iones metálicos, forma complejos mucho más estables que con ligandos monodentados, debido al llamado efecto quelato. En general, tienen una geometría de pirámide cuadrada o bipiramidal, **figura 3**, aunque se han encontrado complejos con geometría de bipirámide trigonal.¹

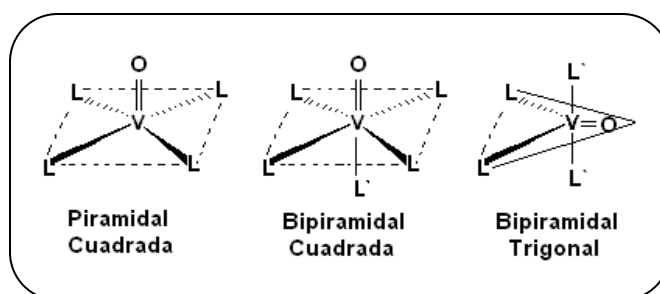


Figura 3. Geometría del ion vanadilo.¹³

Los compuestos de oxovanadio presentan bandas de IR en la región de 900 – 1100 cm^{-1} . Los espectros tanto electrónicos, EPR y vibracionales del ion vanadilo son consistentes con la estructura del ion $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.¹²

Comercialmente se encuentra la sal $\text{VOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, la cual es soluble en agua, al basificar se obtiene $\text{VO}(\text{OH})_2$ de color amarillo, al disolver este último en HClO_4 o bien otros ácidos se obtiene el aquo-ion $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ el cual presenta una coloración azul.¹

Las disoluciones de VO^{+2} ($\text{pH} < 2$) se preparan por reducción de disoluciones ácidas de V^{+5} con SO_2 , SH_2 y $\text{HCl}_{(\text{C})}$, así como por reducción a potencial controlado (0,680 V/ENH). El método más conveniente para la preparación consiste en saturar iones de VO^{2+} en una resina catiónica fuerte (Dowex-50) con una disolución de la sal comercial $[\text{VOSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5]$, luego realizar un lavado con agua y extraer el V^{+4} de la

misma por elusión con una disolución del medio iónico con el cual se va a trabajar.¹³

Las disoluciones del vanadio(IV) son de color azul y su química está basada exclusivamente en la del ión VO^{2+} , **figura 4**, el cual es capaz de hidrolizarse en el intervalo $2 \leq \text{pH} \leq 3$ formando las especies $[\text{VOOH}]^+$, $[\text{VO}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ y $\text{VO}(\text{OH})_2$.^{14,15,16}

A partir de $\text{pH} = 4$ precipita el hidróxido gris-pardo de fórmula $\text{VO}(\text{OH})_2$,¹⁷ el cual a $\text{pH} > 9$ se redisuelve formando vanadatos(IV) de fórmula aún no muy bien establecidas, aunque se han aislado cristales que corresponden a las fórmulas $(\text{HV}_8\text{O}_{19})_n^{5n-32}$ y $(\text{V}_{18}\text{O}_{42})^{-12}$.¹

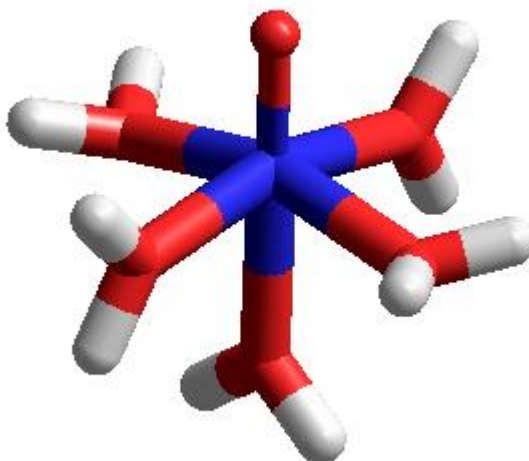


Figura 4. Estructura del ión $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ calculada por el método *ab initio*.^{18,19}
(V = azul, O = rojo, H = blanco)

1.3. Química del vanadio (V)

El catión V^{5+} no existe, se presenta como el catión vanadato VO_2^+ , incluso se ha citado en bibliografía el catión $V(OH)_4^+$ en medio muy ácido. La naturaleza de los iones y del óxido de vanadio(V) sólido, en disolución acuosa varía con el pH del medio.¹

En disolución acuosa el ion vanadato se somete a una serie de reacciones de hidrólisis y auto-condensación que distinguen la química acuosa de la química en un medio no acuoso. Estas reacciones son muy sensibles al *pH* de la solución y a la presencia de ligandos potenciales que pueden coordinar al vanadio y formar una serie de complejos de coordinación con geometrías diferentes. Además se presentan complicaciones debido a la fácil inter-conversión entre los estados de oxidación. El ion vanadato, bajo ciertas condiciones, es un agente oxidante y puede ser fácilmente reducido a V(IV) o V(III) como producto de la oxidación.⁷

El vanadio(V) presenta principalmente estructuras geométricas tetraédricas, piramidal cuadrada y octaédricas, **figura 5**.⁹

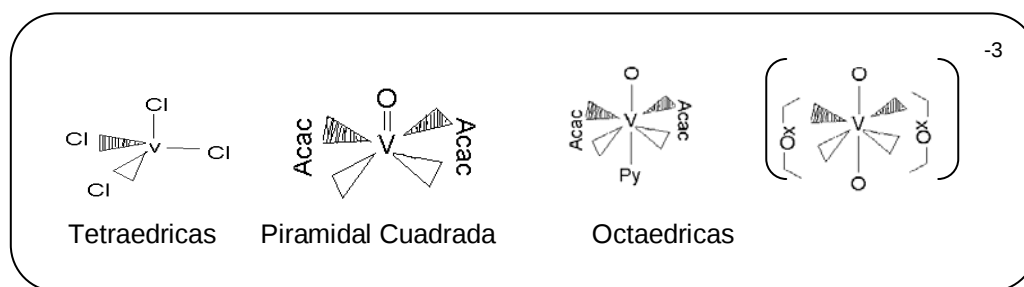
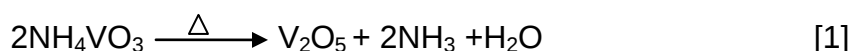


Figura 5. Geometría del ion vanadato.⁹

El V_2O_5 se obtiene quemando el metal finamente dividido en exceso de oxígeno, pero se forma también cierta cantidad de óxidos inferiores.

El método habitual de preparación consiste en calentar el metavanadato de amonio (NH_4VO_3) [1].¹



Se le obtiene como polvo de color anaranjado que funde a $\sim 650^\circ C$ y solidifica al enfriarse dando cristales anaranjados en forma de agujas rómbicas. Agregando ácido sulfúrico diluido a soluciones de NH_4VO_3 se obtiene un precipitado de color rojo brillante de V_2O_5 . Es ligeramente soluble en agua (~ 0.007 g/L) para dar soluciones ácidas de color amarillo pálido. El V_2O_5 posee carácter fundamentalmente ácido y por ello es fácilmente soluble en bases, pero también se disuelve en ácidos.¹

Las disoluciones de vanadio(V) generalmente se preparan disolviendo el óxido V_2O_5 en medio ácido o alcalino, pues este óxido es poco soluble en agua. En disoluciones muy diluidas ligeramente ácidas predominan el catión vanadio(V) VO_2^+ (H_5O)₄⁺ brevemente VO_2^+ ($pK_a = 3.30$ NaClO₄ 0.50 M), la molécula neutra HVO_3 ($pK_a = 7.00$, NaClO₄ 0.50 M) y el ion metavanadato VO_3^- ($pK_a = 7.7$, NaCl 0.5 M).^{20,21}

Sin embargo, en disoluciones concentradas, **figura 6**^{22,23} donde se representa la carga por átomo de vanadio, ξ en función del pH para distintas concentraciones totales de metal **B**, se observan tres regiones bien diferenciadas, dos de equilibrios rápidos en medio ácido y alcalino respectivamente, separadas por una tercera de equilibrios lentos entre $0.6 < \zeta < 1.0$, que se denomina región de inestabilidad.^{21,22,23,24,25} Se forman una serie de decavanadatos $H_nV_{10}O_{28}^{n-6}$ ($n=0 - 3$) de color anaranjado intenso y en medio alcalino otros vanadatos de diferente nuclearidad, dependiendo del pH y **B**.^{9,26}

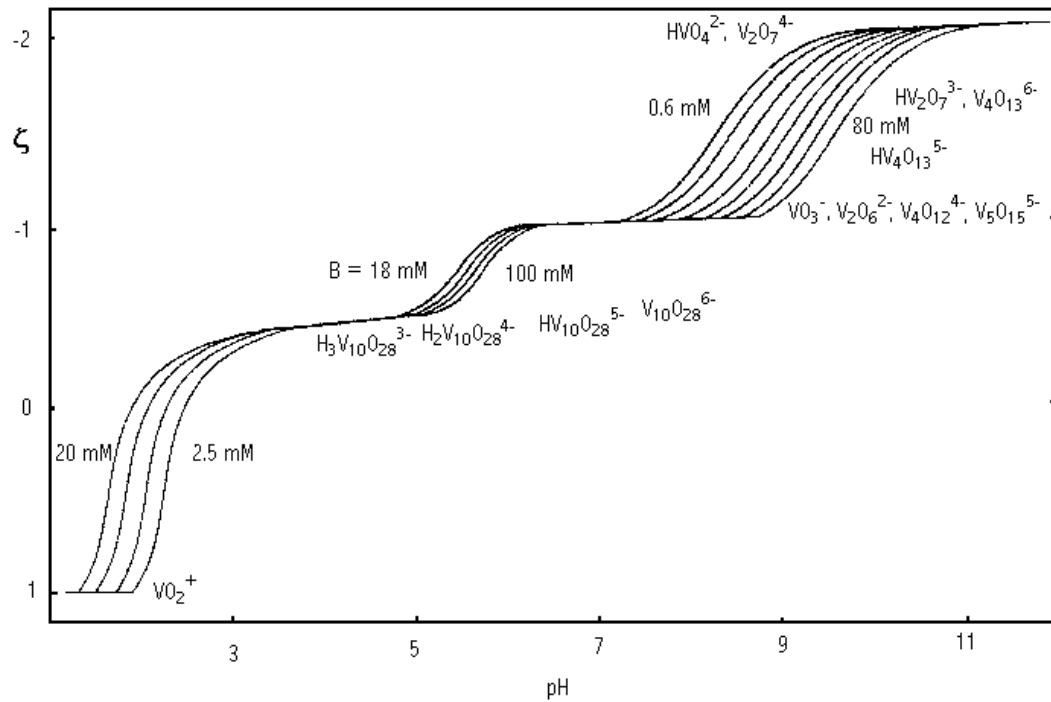


Figura 6. Carga por átomo de vanadio, ζ , en función del pH y la concentración total de V (V), B.^{9,26}

Por desplazamiento de moléculas de agua el ion VO_2^+ puede formar complejos con diferentes tipos de ligandos y geometría como las mostradas en la **figura 7**, por ejemplo, $\text{VO}_2(\text{EDTA})^{3-}$, $\text{VO}_2(\text{ox})_2^{3-}$, $\text{VO}_2(\text{NTA})_2^{3-}$ etc.^{1,26}

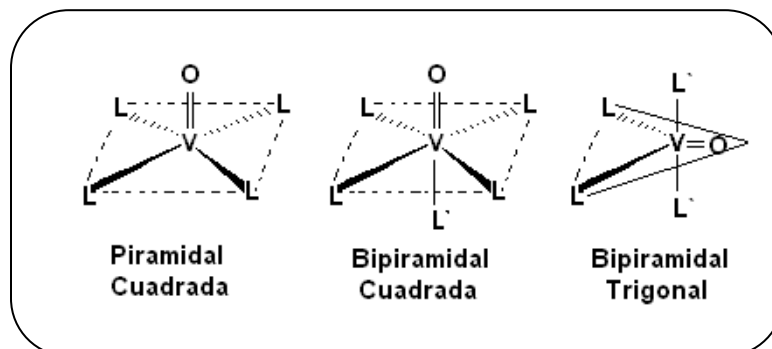


Figura 7. Geometrías del ion vanadilo.²⁶

1.4. Complejos de valencia mixta de V(V, IV)

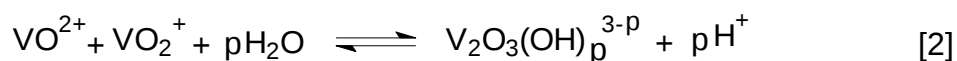
Los complejos de valencia mixta tienen propiedades únicas en lo que respecta a la capacidad para una rápida transferencia de electrones de un sitio metálico a otro. Desde la caracterización de la primera especie molecular discreta de valencia mixta, el complejo de Creutz-Taube $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru-pyz-Ru}(\text{NH}_3)_5]^{+5}$,²⁷ sintetizado hace más de 30 años, un gran número de nuevos complejos simétricos de valencia mixta han sido preparados e investigados; los complejos asimétricos de valencia mixta no han sido tan extensamente estudiados, pues presentan complejidades adicionales a los simétricos.²⁸

Los complejos de valencia mixta son especies que contienen dos o más elementos metálicos, cuya característica fundamental son sus estados de oxidación diferente, por lo que cada elemento posee diferente cantidad de electrones en la capa de valencia; el electrón o los electrones que causan esta diferencia no permanecen inmóviles, sino que son capaces de trasladarse a la capa de valencia de los otros centros metálicos y es precisamente la velocidad con que se desplaza estas partículas a través de los centros metálicos, lo que nos permite clasificarlos.

En un extremo podemos ubicar aquellos compuestos en donde el electrón se deslocaliza muy lentamente y se podrían diferenciar entonces las características y propiedades de cada centro metálico. Estas propiedades están determinadas por la superposición de las propiedades de los dos tipos de iones. En el otro extremo encontramos que el electrón salta tan rápidamente de un núcleo al otro que ningún método experimental actual es capaz de distinguir los respectivos estados de oxidación puntuales de cada núcleo. En este caso, las propiedades metálicas del complejo son aun más acentuadas. Entre ambos extremos se extiende un amplio abanico de compuestos capaces de deslocalizar más o menos rápido los electrones.^{29,30}

Desde comienzos del siglo XVIII ha sido conocida la existencia de los complejos de valencia mixta, cuyas características más resaltantes son su intensa coloración y conductividad eléctrica, lo que genera un sin número de aplicaciones entre las cuales se encuentran la fabricación de tinturas, catálisis, dispositivos de fijación, relojería y en la elaboración de soportes antiestáticos.³¹

Se ha demostrado que cuando se mezclan disoluciones ligeramente ácidas de vanadio(IV) y vanadio(V), se forma una coloración intensa que va desde el amarillo ocre hasta llegar a un verde casi fosforescente. El modelo que mejor ajustó los datos experimentales fue el formado por las especies $V_2O_3^{3+}$, $V_2O_3(OH)_2^+$, $V_2O_3(OH)_3$ y $V_2O_3(OH)_4^-$ con las siguientes constantes de estabilidad: $\beta_{011} = 10^{1.51(3)}$, $\beta_{211} = 10^{-2.82(3)}$, $\beta_{311} = 10^{-7.5(1)}$ y $\beta_{411} = 10^{-10.5(1)}$, según la reacción general [2].²⁹



El ion $V_2O_3^{3+}$ también ha sido detectado en estado sólido en complejos con ácidos poliaminocarboxílicos y otros ligandos.³²

La asociación de los iones VO^{2+} y VO_2^+ para formar el dímero $V_2O_3^{3+}$ tiene una constante de asociación ≈ 32 , la cual se puede comparar con el valor 133 que caracteriza la bien conocida asociación de dos iones $HCrO_4^-$ para formar el dímero $Cr_2O_7^{2-}$ en KCl 3.0 M a 25 °C.³³

1.5. Química de los aminoácidos

1.5.1. Generalidades

Los aminoácidos son los componentes primordiales de las proteínas.³⁴ Todas las proteínas son polímeros, y los α -aminoácidos son los monómeros que se combinan para formarla.³⁵

El nombre de *aminoácido* alude a que son ácidos orgánicos (carboxílicos) con un grupo amino ($-\text{NH}_2$) situado en posición α , es decir, en el carbono contiguo al grupo carboxilo ($-\text{COOH}$); a este carbono también están unidos un átomo de hidrogeno y una cadena lateral (R).^{34,35}

Los distintos α -aminoácidos se diferencian por sus cadenas laterales. La estructura general de un α -aminoácido puede escribirse de la forma mostrada en la **figura 8**.³⁵

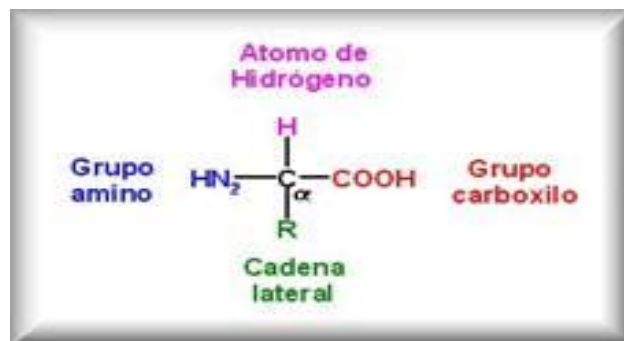


Figura 8. Estructura de los α -aminoácidos.³⁵

No obstante, esta representación, a pesar de ser químicamente correcta, no tiene en cuenta las condiciones in vivo. La mayor parte de la bioquímica se produce en el margen de pH fisiológico próximo a la neutralidad.³⁵

El pK_a del grupo carboxilo y del grupo amino de los α -aminoácidos es aproximadamente de 2 y 10 respectivamente, por consiguiente, en la proximidad del pH neutro, el grupo carboxilato habrá perdido un protón y el grupo amino habrá ganado un protón, para dar la forma zwitterion que se presenta en la **figura 9**.³⁵

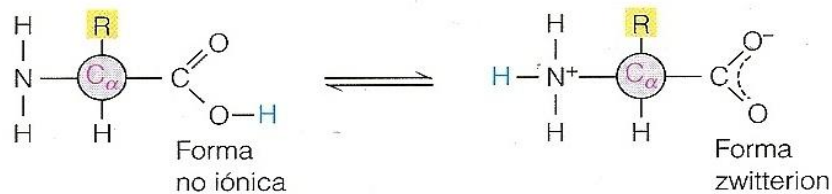


Figura 9. Representación de un α -aminoácido en su forma iónica y en su forma de zwitterion a pH neutro.³⁵

Para facilitar el análisis de las estructuras de los 20 aminoácidos encontrados en las proteínas, se debe considerar el hecho de que a estos se les puede agrupar en familias basadas en las propiedades de los **grupos R** , en particular de su polaridad, es decir, su tendencia a interactuar con el agua a pH próximos a la neutralidad. Los grupos R de los aminoácidos varían mucho en polaridad, desde los grupos R totalmente no polares o hidrofóbicos (que repelen el agua) hasta los grupos R muy polares o hidrofílicos (que atraen el agua). Entonces, un aminoácido que puede actuar como ácido o como base se le conoce como anfotérico.³⁶

En base a esto los aminoácidos se pueden clasificar de la siguiente manera:³⁷

- **no polares ó hidrofóbicos:** se encuentran los aminoácidos que presentan grupos R alifáticos (alanina, valina, leucina, isoleucina, metionina) así como aromáticos (fenilalanina y triptófano) los cuales son hidrofóbicos.
- **polares pero sin carga eléctrica:** gran parte de estos aminoácidos presentan grupos R polares que participan en un enlace por puente de hidrogeno. Algunos poseen un grupo hidroxílico y otros grupos amidas.
- **polares debido a una carga negativa:** este grupo comprende a los dos ácidos dicarboxílicos; ácido glutámico y aspártico, en los cuales sus segundos grupos carboxílicos se disocian a *pH* neutro.
- **polares debido a una carga positiva:** en este grupo se incluyen tres aminoácidos, la lisina, la arginina y la histidina, este último es el único aminoácido que presenta un protón que se disocia a *pH* = 7.

Tabla 2. Clasificación de los aminoácidos según los sustituyentes en sus cadenas laterales.³⁸

Nombre	Símbolo	Fórmula Estructural	pK ₁	pK ₂	pK ₃
Con cadenas laterales que contienen grupos básicos					
Arginina	Arg [R]		α-COOH 1.8	α-NH ₃ ⁺ 9.0	Grupo R 12.5
Lisina	Lys [K]		2.2	9.2	10.8
Histidina	His [H]		1.8	9.3	6.0
Contienen anillos aromáticos					
Histidina	His [H]	ver arriba			
Fenilalanina	Phe [F]		2.2	9.2	10.1
Tirosina	Tyr [Y]		2.2	9.1	
Triptófano	Trp [W]		2.4	9.4	
Imino Acido Prolina	Pro [P]		2.0	10.6	

Continuación de la **tabla 2.**³⁸

Nombre	Símbolo	Fórmula estructural	pK ₁	pK ₂	pK ₃
Con cadenas laterales alifáticas			α -COOH 2.4	α -NH ₃ ⁺ 9.8	Grupo R
Glicina	Gly [G]				
Alanina	Ala [A]		2.4	9.9	
Valina	Val [V]		2.2	9.7	
Leucina	Leu [L]		2.3	9.7	
Isoleucina	Ile [I]		2.3	9.8	
Con cadenas laterales que poseen grupos hidroxilicos (OH)					
Serina	Ser [S]		2.2	9.2	alrededor 13
Treonina	Thr [T]		2.1	9.1	alrededor 13
Tirosina	Tyr [Y]	ver arriba			
Con cadenas laterales que contienen átomos de sulfuro					
Cisteina	Cys [C]		1.9	10.8	8.3
Metionina	Met [M]		2.1	9.3	
Con cadenas laterales que poseen grupos acidicos o sus amidas					
Acido Aspartico	Asp [D]		2.0	9.9	3.9
Asparagina	Asn [N]		2.1	8.8	
Acido Glutámico	Glu [E]		2.1	9.5	4.1
Glutamina	Gln [Q]		2.2	9.1	

1.5.2. Estereoquímica de los α -aminoácidos

Cuando un átomo de carbono tiene cuatro sustituyentes distintos fijados a él, formando una molécula asimétrica, se dice que el carbono es quiral. También se le suele llamar carbono asimétrico.³⁵

Si una molécula contiene un carbono asimétrico, existen dos estereoisómeros distinguibles; se trata de imágenes especulares que no se pueden superponer una a la otra, o enantiómeros, **figura 10**. Los enantiómeros L y D pueden distinguirse entre sí experimentalmente debido a que sus soluciones rotan el plano de luz polarizada en direcciones opuestas. Por esta razón todos los enantiómeros se llaman a veces isómeros ópticos.^{35,39}

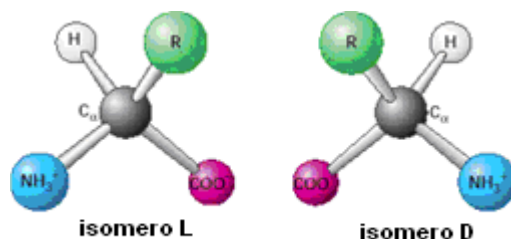


Figura 10. Estructura general e isómeros L y D de los aminoácidos.³⁹

Todos los aminoácidos, excepto la glicina, pueden existir en las formas D y L, ya que en todos los casos el carbono α es quiral. La única excepción es la glicina, dado que dos de los grupos unidos al carbono α son iguales (H), con lo que se elimina la quiralidad.³⁵

1.5.3. Aminoácidos esenciales y no esenciales

Los seres humanos son incapaces de sintetizar nueve de los 20 aminoácidos estándar que se utilizan en la síntesis de proteínas, estos aminoácidos, llamados **esenciales**, pueden ser elaborados por las plantas y diversos microorganismos a través de rutas metabólicas complejas. Aquellos aminoácidos que si son posibles sintetizar se llaman **aminoácidos no esenciales**.³⁶

Tabla 3. Aminoácidos esenciales y no esenciales.³⁶

Aminoácidos esenciales	Aminoácidos no esenciales
Histidina, Isoleucina, Leucina, Lisina Metionina, Fenilalanina, Treonina, Trptófano y Valina	Glutamato, Glutamina, Aspartato; Asparagina, Alanina, Prolina, Tirosina, Cisteína, Arginina, Glicina y Serina

Los aminoácidos no esenciales que sintetizan las células de los mamíferos son precursores de otros constituyentes celulares no proteicos. Algunos aminoácidos pueden ser descritos como no esenciales porque es posible formarlos a partir de aminoácidos esenciales; un ejemplo es la tirosina que se puede elaborar a partir de la fenilalanina.³⁶

1.5.4. Sistema H⁺ - ácido glutámico

El ácido glutámico (ácido 2-amino-pentanodióico) fue descubierto en el año 1866 por el científico alemán Karl H.L. Ritthausen,⁴⁰ es uno de los 20 α -aminoácidos que forman parte de las proteínas y es un aminoácido no esencial.

Este aminoácido se encuentra en la médula espinal y en el cerebro. En la médula espinal hay altas concentraciones en las fibras primarias aferentes de las raíces dorsales y por lo tanto se cree que actúa en la neurotransmisión sensorial. En el cerebro hay altas concentraciones de este aminoácido, así como en la corteza cerebral, hipocampo y cerebelo; y bajas concentraciones en el hipotálamo.⁴¹

El ácido glutámico es uno de los elementos fundamentales responsables de *unami*. El unami es un elemento saborizante, que a diferencia de los otros sabores básicos, tiene la propiedad adicional de “realzar” el sabor, exteriorizando el sabor intrínseco del alimento y llegando a ofrecer un sabor completo y global.⁴¹

El ácido L-glutámico se encuentra de forma natural en todos los seres vivos y en casi todos los alimentos. La funcionalidad como potenciador del sabor la ofrece cuando se encuentra en forma libre, como se da especialmente en tomates, champiñones y en los peces de la familia de los túnidos.⁴¹

Industrialmente se obtiene por una fermentación de la bacteria *Corynebacterium Glutamicum* de azúcares residuales de la industria agroalimentaria. El ácido D-glutámico es muy parecido químicamente, pero no tiene actividad como potenciador del sabor.⁴⁰

El ácido glutámico es un ácido dicarboxílico ya que presenta dos grupos carboxilo en su estructura, **figura 11**, por lo que el efecto atractor por inducción de

electrones aumenta la acidez de los protones y el valor de la primera constante de disociación es mayor que para los monocarboxílicos con igual número de átomos de carbono, mientras que el valor de la segunda constante de disociación depende del número de átomos de carbono entre los dos grupos carboxilo.⁴²

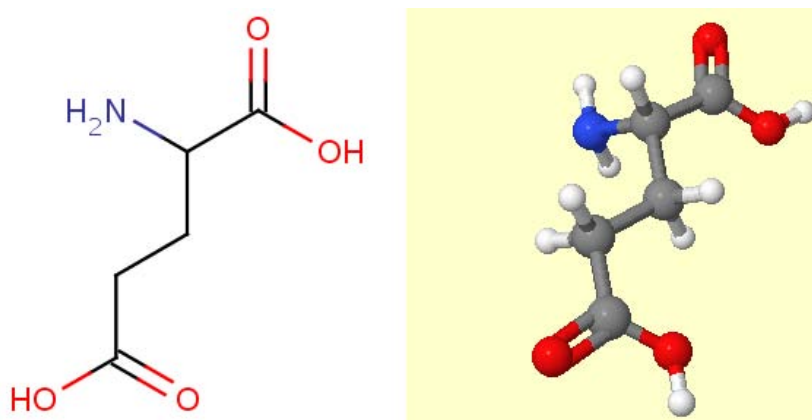


Figura 11. Estructura del ácido glutámico en 2D y 3D ³⁹

Cuando el ácido glutámico se disuelve en agua, una proporción de sus zwitteriones se disocian y el *pH* disminuye debido a la ionización de sus grupos carboxilos, **figura 12**. El equilibrio se alcanza a *pH* 3.1 donde el aminoácido todavía está presente en su forma de zwitterion. Cuando el ácido glutámico se disuelve en tampones de *pH* 2.2 a 4.0 su forma de zwitterion predomina otra vez; aunque en tampones de *pH* 7 el aminoácido está presente casi completamente en su especie de carga negativa $^-OOC.(CH_2)_2.(CH(NH_3^+)).COO^-$.⁴³

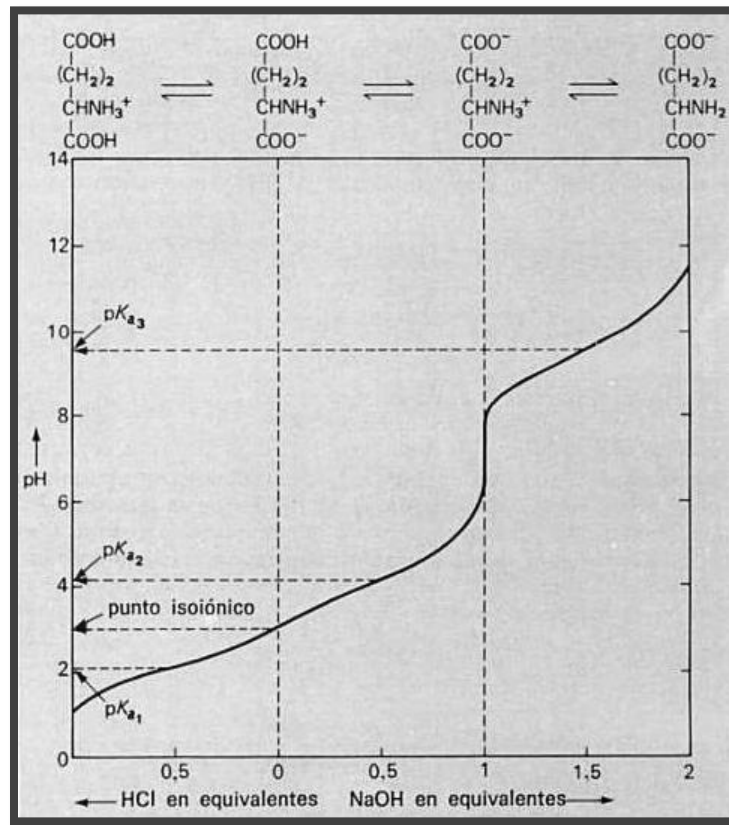


Figura 12. Curva de titulación del ácido glutámico 0.1 M con HCl y NaOH a 25°C.⁴³

La curva de titulación muestra que se requieren dos equivalentes de álcali para neutralizar el ácido glutámico.⁴³

Existe una amplia bibliografía, **tabla 4** acerca de la determinación de las constantes de acidez del ácido glutámico. Diversos investigadores han utilizado diferentes escalas de actividades.

Tabla 4. Valores de pK_a del ácido glutámico reportados en la bibliografía en diferentes medios iónicos y temperaturas.

Condiciones	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Método	Ref.
KCl 0.1 M / 25 °C*	2.30	4.28	9.67	<i>emf</i> (H)	44
KCl 0.1 M / 25 °C*	-	-	9.36	<i>emf</i> (H)	45
KCl 0.2 M / 25 °C*	2.04	4.09	9.50	<i>emf</i> (H)	46
KCl 0.5 M / 25 °C*	2.254	4.153	9.556	<i>emf</i> (H)	47
KCl 0.2 M / 25 °C*	2.12	4.11	9.51	cal.	48
KCl 0.2 M / 20 °C*	2.14	4.08	9.52	<i>emf</i> (H)	59
KCl 3.0 M / 25 °C	2.59(1)	4.49(2)	9.75(3)	<i>emf</i> (H)	50
KCl 3.0 M / 25 °C	2.59(1)	4.49(2)	9.75(3)	<i>emf</i> (H)	51
KCl 3.0 M / 25 °C	2.61(2)	4.52(2)	9.70(5)	<i>emf</i> (H)	52
KCl 3.0 M / 25 °C	2.46(2)	4.49(2)	9.89(5)	<i>emf</i> (H)	53

Nota: *no se reporta el error

Se observan valores similares entre los valores reportados por otros autores en las mismas condiciones y las pequeñas diferencias en los valores de los pK_a son atribuidas a la pureza del reactivo empleado.

1.6. Complejos de vanadio (IV) con el ácido glutámico

La **tabla 5** reúne la información correspondiente a los complejos formados en el sistema $H^+ - V(IV)$ -ácido glutámico.^{50,54,55}

Tabla 5. Constantes de formación de los complejos del sistema $H^+ - VO^{2+} -$ ácido glutámico reportadas en la bibliografía.^{50,54,55}

Especies		$\log pqr$	
VOL	-7.3(>-6.7)	-10.27	-
$[VOL_2]^{2-}$	-11.2(4)	-21.9	-
$[HVOL]^+$	-2.16(7)	-	-1.9(2)
$[HVOL_2]^-$	-7.3(2)	-	-8.9(2)
$[H_2VOL]^{2+}$	2.26(3)	-	1.0(3)
H_2VOL_2	-3.8(3)	-	-4.5(2)
$[H_4VOL]^{4+}$	6.31(3)		
$[H_4VOL_2]^{2+}$	4.0(1)	-	1.2(4)
$[H_3VOL_2]^+$	0.1(2)		
$[OHVOL_2]^-$	-15.1(>-14)		-20.3(2)
°C		25	25
Medio iónico	KCl 3.0 M	NaClO ₄ 0.1 M	NaNO ₃ 2.25 M
Autor	L. Martínez	Singh y Srivastava	Pessoa <i>et al.</i>
Referencias	50	54	55

En resumen, se puede decir, que en las constantes dadas en KCl 3.0 M, 25°C existen los complejos: $[H_4VOL]^{4+}$, $[H_3VOL]^{3+}$, $[H_2VOL]^{2+}$, $[HVOL]^+$, VOL, $[OHVOL]^-$, $[(OH)_2VOL]^{2-}$, $[H_4VOL_2]^{2+}$, $[H_3VOL_2]^+$, H_2VOL_2 , $[HVOL_2]^-$, $[VOL_2]^{2-}$ y $[OHVOL_2]^-$, de los cuales las especies VOL y $[VOL_2]^{2-}$ ya habían sido reportadas previamente por Singh y Srivastava en NaClO₄ 0.1M, y las especies $[H_2VOL]^{2+}$, $[HVOL]^+$, $[H_4VOL_2]^{2+}$, H_2VOL_2 , $[HVOL_2]^-$ y $[OHVOL_2]^-$, por Pessoa *et al.* en NaNO₃ 2.25 M, aunque en general los valores de las constantes de equilibrio de ambas referencias difieren entre sí.⁵⁰

1.7. Complejos de vanadio (V) con el ácido glutámico

La **tabla 6** reúne la información correspondiente a los complejos formados en el sistema H^+ -V(V)-ácido glutámico.⁵¹

Tabla 6. Constantes de equilibrio β_{pqr} (nivel H^+ - VO_3^- - H_2C) y β_{Pqr} (nivel H^+ - VO_2^+ - L^{2-}) de los complejos (p, q, r) del sistema H^+ - V(V) - ácido glutámico (KCl 3.0 M, 25°C).

Especies	pqr	Log β_{pqr}			Log β_{Pqr}
$[H_2VO_3(H_2L)]^+ \equiv [H_2VO_2L]^+$	211	10.15(3)	10.28(3)	10.26(6)	17.5(1)
$[HVO_3(H_2L)] \equiv [HVO_2L]$	111	8.31(1)	8.34(2)	8.39(2)	15.6(1)
$[VO_3(H_2L)]^- \equiv [VO_2L]^-$	011	4.66(0)	4.70(4)	4.73(2)	11.9(1)
$[HVO_3(H_2L)_2] \equiv [H_3VO_2L_2]$	112	10.1(1)	10.27(7)	10.20(7)	31.7(2)
$[VO_3(H_2L)_2]^- \equiv [H_2VO_2L_2]^-$	012	7.29(4)	7.39(5)	7.39(3)	28.8(2)
	$\sigma(\theta_L)$	0.022(4)			

En la última columna de esta tabla también se dan los valores de las constantes de equilibrio β_{Pqr} (nivel H^+ - VO_2^+ - L^{2-}).

Como se deduce de los valores de la dispersión $\sigma(\theta_L)$, hay un excelente ajuste entre los datos experimentales y el modelo propuesto.⁵¹

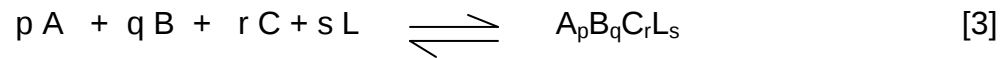
1.8. Complejos de valencia mixta V(IV,V) con el ácido glutámico

Después de una revisión bibliográfica exhaustiva, no se halló información sobre los posibles complejos de valencia mixta de vanadio(IV,V) y el ácido glutámico, lo que motivó a la realización de éste Trabajo Especial de Grado.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Ley de acción de masas

En general en disolución acuosa la interacción de varios reactivos A, B, C, L para formar uno o varios complejos $A_p B_q C_r L_s$, brevemente (p,q,r,s), según el esquema general de reacciones [3], se cuantifica en el equilibrio por la ley de acción de masas [4],



$$C_{pqrs} = \Phi_{pqrs} \beta_{pqrs} a^p b^q c^r \ell^s \quad [4]$$

donde a , b , c y ℓ son las concentraciones en equilibrio de los reactivos A, B, C, L y C_{pqrs} , β_{pqrs} y Φ_{pqrs} representan la concentración, la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p,q,r,s), respectivamente.⁵³

El balance de masas correspondiente para la reacción [3], establece que el número de átomos de un reactivo dado (bien sea A, B, C, L) debe permanecer constante a través de reacciones químicas ordinarias.

Para este caso se tienen los balances de masas [5], [6], [7] y [8]

$$A = a + \sum \sum \sum p \Phi_{pqrs} \beta_{pqrs} a^p b^q c^r \ell^s \quad [5]$$

$$B = b + \sum \sum \sum q \Phi_{pqrs} \beta_{pqrs} a^p b^q c^r \ell^s \quad [6]$$

$$C = c + \sum \sum \sum r \Phi_{pqrs} \beta_{pqrs} a^p b^q c^r \ell^s \quad [7]$$

$$L = \ell + \sum \sum \sum s \Phi_{pqrs} \beta_{pqrs} a^p b^q c^r \ell^s \quad [8]$$

2.2. Escala de actividades

Biederman y Sillén ⁵⁶ demostraron que en disoluciones de un electrolito inerte y con altas concentraciones del mismo, tanto los coeficientes de actividad de los reactivos y complejos permanecen constantes e iguales a uno ($\Phi_{pqr} = 1$), siempre que la concentración de las especies reaccionantes y los productos mantengan un nivel por debajo del 20 % de la concentración de los iones del medio iónico. Debido a esto es posible trabajar con concentraciones en lugar de actividades en las expresiones termodinámicas como la Ley de acción de Masas, la Ecuación de Nernst, etc., lo cual ha permitido en los últimos años que en el estudio de equilibrios complicados sea empleado el método del medio iónico inerte.

En otras palabras, en soluciones acuosas la escala de actividades se considera el coeficiente de actividad como $\Phi_{pqr} = 1$ en la ecuación [9] conforme se disminuye notablemente la concentración (dilución infinita) y, análogamente, en la escala de medio iónico inerte se define suponiendo que los coeficientes de actividad se hacen iguales a la unidad, según la composición de la disolución se acerca a la del medio iónico.

Por lo tanto la Ley de acción de masas [4] se reduce a la ecuación [9].⁵⁶

$$C_{pqrs} = \beta_{pqrs} a^p b^q c^r t^s \quad [9]$$

3. OBJETIVOS

El objetivo fundamental de este trabajo es realizar el estudio del sistema H^+ -vanadio valencia mixta (IV, V) – ácido glutámico por medio de medidas de $emf(H)$.

Para llevar a cabo este trabajo se estudiaron los sistemas:

- Sistema H^+ - H_2L (H_2L = ácido glutámico) empleando como medio iónico KCl 3.0 M a 25 °C, en el cual se determinaron las constantes de acidez del ligando.
- Sistema H^+ - V(V,IV) - H_2L (H_2L = ácido glutámico) en medio iónico de KCl 3.0 M a 25°C, en este sistema se determinaron las constantes de formación de los complejos obtenidos.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos y disoluciones

- a. Calibración del material volumétrico.
- b. Se utilizaron los siguientes reactivos.
 - HCl ampolla Fixanal Riedel-de Haën 0.100M.
 - KOH ampolla Fixanal Riedel-de Haën 0.100M.
 - KCl producto comercial recristalizado.
 - Acido glutámico Merck p.a.
 - V_2O_5 KTH p.a.
 - $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ Merck p.a.
 - N_2 libre de CO_2
 - Agua tridestilada

a partir de los cuales se prepararon las disoluciones mostradas en la **tabla 7**.

Tabla 7. Disoluciones empleadas en este trabajo.¹⁶

Disoluciones	Preparación y estandarización
{mi}	El medio iónico 3.0 M. empleado KCl seco a 110 °C por pesada, disolución y aforo en atmósfera de N_2 .
{H}	Se pesó una cantidad de (K, H) Cl 3.0 M, previa adición de la ampolla de HCl; se aforó. La disolución resultante se normalizó frente a la solución básica {OH}.
{OH}	Se pesó una cantidad de (K, H) Cl 3.0 M, previa adición de la ampolla de HCl; se aforó en atmósfera de N_2 y se normalizó frente a ftalato ácido de potasio ($KHC_8H_4O_4$).
{V(V)}	Esta disolución se preparó a partir del V_2O_5 el cual se disolvió en KOH, (KCl 3.0 M), en atmósfera de N_2 . La disolución resultante se normalizó con una disolución de Fe(II) en H_2SO_4 1.0 M, la cual a su vez se valoró vs $KMnO_4$.
{V(IV)}	El V(IV) se empleó por pesada directa de la sal $VOSO_4 \cdot 5H_2O$.
Ácido glutámico	El ácido glutámico se empleó por pesada directa del producto comercial recristalizado y seco.

4.2. Medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$

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 determinó mediante la pila [10], 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 [10] viene dado por la ecuación [11], siendo E_O el potencial normal y J, una constante relacionada con el potencial de la unión líquida //.⁵⁶

$$E = E_O + J h + 59.16 \log h \quad [11]$$

Ahora bien, en disoluciones que sólo contengan ácido o base fuerte, se cumple el balance de H^+ [12].⁵⁷

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

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

$$E - 59.16 \log H = E_O + J H \quad [13]$$

En consecuencia, se pudo comprobar el funcionamiento correcto de la pila [10], valorando una alícuota de la solución {H} por adiciones sucesivas de la disolución {OH}, hasta alcanzar el punto de equivalencia.⁵⁷

4.3. Instrumentos de medida

Se emplearon los siguientes equipos, **figura 13**⁵⁸ y materiales:

- ✓ Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer pHC2401-8.
- ✓ Potenciómetro Orión 420 A+.
- ✓ Baño - Termostato de agua fabricado en el CES.
- ✓ Reactor de vidrio Metrohm EA 876-5.
- ✓ Material volumétrico calibrado.



Figura 13. Imagen del equipo empleado.⁵⁸

4.4. Procedimiento de medida

Las medidas potenciométricas se realizaron valorando la solución **S** contenida en un reactor, con alícuotas sucesivas de una solución **T** añadidas desde una bureta apropiada, previamente calibrada. El reactor es un vaso cónico de vidrio Pyrex de unos 100ml de capacidad y de paredes dobles, el cual es termostatizado a 25 °C haciendo bombear agua desde un termostato de precisión, el reactor se encuentra provisto de una tapa con varias bocas disponibles para el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y salida del N₂.

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 termostatizado a 25.0 (1) °C.

Se realizaron varios experimentos, cada uno de los cuales comprendió dos etapas. La *etapa 1*, una titulación ácido-base fuerte, que permitió determinar los parámetros E_0 y J de la pila [10]. En el estudio del sistema $H^+ - V(V,IV)$ - ácido glutámico, después de culminar la *etapa 1*, en la *etapa 2* se agregó una cantidad pesada de VOSO₄·5H₂O, seguidamente una alícuota de disolución de **{V(V)}** y finalmente una cantidad pesada de ligando, al disolverse éste completamente, se agregó desde una bureta porciones de la disolución **{H}** o bien de **{OH}** con la finalidad de determinar la estequiometría (p, q, r, s) y las constantes de estabilidad β_{pqr} de las especies formadas.

Se utilizaron varias relaciones **R** $H^+:V(IV):V(V):L = 1:1:1:2, 1:1:1:4, 1:1:1:8$

4.5. Tratamiento de los datos

Los datos se trataron por el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.⁵⁸

En la *etapa 1* se minimizó la función [14], a fin de obtener los parámetros E_o y J de la pila [10].

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

Los datos de la *etapa 2*, para sistema H^+ -ácido glutámico se analizaron minimizando la función [15], donde θ_L representa el nº medio de iones H^+ asociados por mol de ligando y se calculó empleando la ecuación [16].

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

$$\theta_L = \left(\frac{H - h}{L} \right) \quad [16]$$

Para el caso de la *etapa 2*, pero para sistema H^+ - VO_2^+ - VO^{2+} - L^{2-} se analizaron minimizando las funciones [17] y [18],

$$U_3 = \sum (\theta_{L_f} - \theta_{L_f}^*)^2 \quad [17]$$

$$\theta_{L_f} = \left(\frac{(H-h) - (\sum pC_{p001} + \sum pC_{p00})}{(L - \sum C_{p001})} \right) \quad [18]$$

Donde ahora θ_{Lf} representa la misma función [16] pero separando las contribuciones en H^+ de las reacciones de hidrólisis de los metales V(V) y V(IV), $\Sigma p c_{pqro}$ y ácido-base del ligando, $\Sigma p c_{p001}$ y $\Sigma p c_{p001}$, de tal manera que en esta función [17] solamente está involucrado la contribución de los complejos (p, q, r, s) de nuestro interés, $\Sigma p c_{pqrs}$, $\Sigma q c_{pqrs}$, $\Sigma r c_{pqrs}$ y $\Sigma s c_{pqrs}$, según el caso. Los valores de θ_{L}^* y θ_{Lf}^* los correspondientes valores calculados, según el modelo (p, q, r, s, β_{pqrs}) de especies más probable. Para el análisis de éstos datos de θ_{Lf} se empleó el programa LETAGROP/FONDO.^{58,59} Este programa se comenzó a desarrollar hace años en este laboratorio, para analizar sistemas con especies de poca capacidad coordinativa.

Ahora bien, como la suma de mínimos cuadrados [16 y 18] pueden considerarse una función [19] de las nk constantes β_{pqrs} y los nks errores sistemáticos en E_o y en las concentraciones **H**, **B**, **C** y **L**, se puede buscar aquel modelo, que incluya todas las especies razonables posibles, variando

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

sistemáticamente la combinación de constantes de equilibrio y errores, hasta alcanzar un valor mínimo de las sumas de mínimos cuadrados U o bien, de las respectivas dispersiones [20], donde ns es el n° de experimentos y $n = ns.np$, el n° de datos en cada uno de ellos.⁵⁹

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

5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Sistema H^+ - ácido glutámico

Las constantes de acidez en términos de $\log \beta_{\text{p00r}}$ y pK_a , **tabla 8**, del sistema H^+ -ácido glutámico fueron calculadas empleando el programa LETAGROP, minimizando la función θ_L que representa el número medio de protones por mol de ácido glutámico.

Tabla 8. Valores de pK_a del ácido glutámico (KCl 3.0 M, 25 °C).

reacciones	$\log \beta_{\text{p00r}}$	pK_a
$\text{L}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HL}^-$	9.63(1)	2.30(1)
$\text{L}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{L}$	14.06(1)	3.89(1)
$\text{L}^{2-} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{L}^+$	16.62(1)	9.86(2)
$\sigma(\theta_L)$	0.0160	

La **figura 9** se muestran los datos experimentales en términos de $\theta_L(-\log h)$.

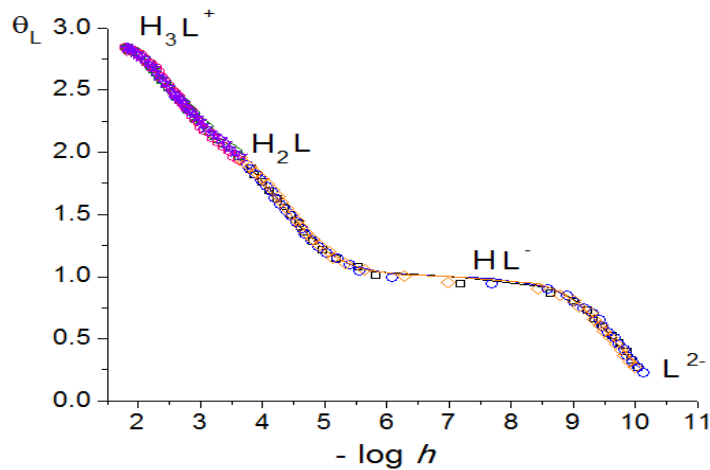


Figura 9. Datos $\theta_L(-\log h)$ para el sistema H^+ - ácido glutámico (KCl 3.0 mol*dm⁻³, 25 °C)

Se observa un buen ajuste entre los datos experimentales (puntos) y el modelo teórico $\theta_L^*(-\log h)$ línea de trazos continuo. Se observa que en el intervalo de $3 \leq -\log h \leq 5.5$ predomina la especie neutra H_2L (zwitterión $H_2L^\pm$) la cual pierde sucesivamente un protón ($-\log h \approx 5.5$, $\theta_L = 1$) y el segundo protón ($-\log h > 10$ $\theta_L = 0$) formando las especies HL^- y L^{2-} respectivamente. Por otro lado, la especie H_2L es capaz de aceptar un H^+ ($-\log h < 3$, $\theta_L \sim 3$) para formar la especie H_3L^+ .

A partir de los datos dados en la **tabla 8**, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies, **figura 10**. La intersección de las curvas representan los valores de pK_a calculados; el pK_{a1} corresponde al paso de H_3L^+ a H_2L , el valor de pK_{a2} de H_2L y HL^- y el pK_{a3} de HL^- y L^{2-} .

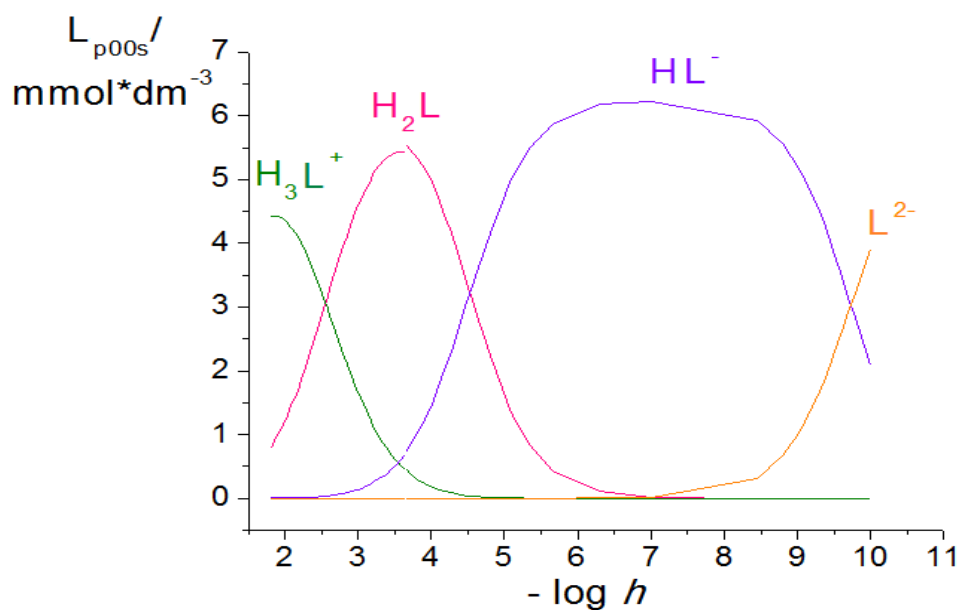


Figura 10. Diagrama de distribución de especies del ácido glutámico (KCl $3.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 25°C)

En el diagrama de la **figura 10** se observa que en la zona ácida la especie más abundante es la H_3L^+ , en el intervalo $2 \leq \text{pH} \leq 4$. El *zwiterión*, $\text{H}_2\text{L}^{\pm}$ es abundante entre $2 < \text{pH} \leq 6$. La especie más abundante es HL^- en un amplio intervalo de pH. Finalmente en la zona más alcalina se presenta la especie totalmente desprotonada L^{2-} .

A modo comparativo, la **tabla 9** muestra los valores de pK_a reportados en la bibliografía,^{50, 51, 52, 53} y los obtenidos en este trabajo.

Tabla 9. Valores de pK_a para el ácido glutámico

Medio iónico/°C	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
KCl 3.0 M/ 25	2.59(1)	4.49(2)	9.75(3)	L. Martínez (2008)
KCl 3.0 M/ 25	2.59(1)	4.49(2)	9.75(3)	R. Espinoza (2008)
KCl 3.0 M/ 25	2.52(2)	4.50(2)	9.72(5)	M. Mendoza (2004)
KCl 3.0 M/ 25	2.46(2)	4.49(2)	9.89(5)	C. Palma (2009)
KCl 3.0 M/ 25	2.56(1)	4.43(1)	9.63(2)	Este Trabajo

Se observan que los valores obtenidos en este trabajo son muy similares a los reportados en la bibliografía en las mismas condiciones, las pequeñas diferencias en los valores de los pK_a son atribuidas a errores experimentales.

5.2 Sistema H^+ - Vanadio (V) - Vanadio (IV) - ácido glutámico

Los datos del sistema H^+ - V(V) – V(IV) - ácido glutámico fueron analizados de acuerdo a la ecuación de reacción general [21], empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP. En este caso fueron analizadas las funciones: θ_L (#moles de H^+ asociados/mol de ácido glutámico), θ_B (#moles de H^+ asociados /mol de V(V)), θ_C (#moles de H^+ asociados /mol de V(IV)), θ_{Bf} (#moles de H^+ asociados /mol de V(V) descontando las reacciones ácido-base del ligando y las reacciones de hidrólisis del metal V(V) y V(IV)) y θ_{Cf} (#moles de H^+ asociados /mol de V(IV) descontando las reacciones ácido-base del ligando y las reacciones de hidrólisis del metal V(V) y V(IV)) y θ_{Lf} (#moles de H^+ asociados /mol de ácido glutámico descontando las reacciones ácido-base de éste y las reacciones de hidrólisis del metal V(V) y V(IV)).



Tabla 10. Valores de la constantes de equilibrio de los complejos del sistema H^+ - V(V) – V(IV) - ácido glutámico (KCl 3.0mol*dm⁻³, 25 °C).

Especies	log β_{pqrs}					
$[H_2(HV_2O_3)L]^{4+}$	40.25(5)	40.26(5)	40.30(4)	40.32(4)	40.35(4)	40.37(4)
$[H_2V_2O_3L]^{3+}$	37.0(<37.6)	37.5(3)	37.5(2)	37.6(2)	37.7(2)	37.8(2)
$[HV_2O_3L]^{2+}$	35.76(4)	35.79(4)	35.80(4)	35.81(4)	35.83(4)	35.83(4)
$[V_2O_3L]^+$	32.0(2)	32.2 (1)	32.34(9)	32.45(8)	32.53(7)	32.59(7)
$[H_2V_2O_3L_2]^+$	48.2(3)	48.2(4)	48.1(2)	48.18(1)	48.24(4)	48.3(1)
OHV ₂ O ₃ L	28.94(7)	28.91(7)	28.90(7)	28.91(7)	28.90(8)	28.88(9)
$[(OH)_2V_2O_3L]^-$	24.89(4)	24.95(4)	25.00(4)	25.06(4)	25.09(4)	25.13(4)
$\sigma(\theta_L)$	0.0361					
$\sigma(\theta_B)$		0.1177				
$\sigma(\theta_C)$			0.1057			
$\sigma(\theta_{Bf})$				0.1115		
$\sigma(\theta_{Cf})$					0.1068	
$\sigma(\theta_{Lf})$						0.0969

El modelo que mejor ajusto los datos fue considerando la formación de las especies: $[\text{H}_2(\text{HV}_2\text{O}_3)\text{L}]^{4+}$, $[\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^{3+}$, $[\text{HV}_2\text{O}_3\text{L}]^{2+}$, $[\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^+$, $[\text{H}_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^+$, $\text{OHV}_2\text{O}_3\text{L}$ y $[(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^-$. Se observa que la mejor dispersión fue obtenida al minimizar la función $\sigma(\theta_L)$. Las **figuras 11, 12 y 13** presentan los datos experimentales para el sistema $\text{H}^+ - \text{V}(\text{IV}) - \text{V}(\text{V}) - \text{L}^{2-}$, en términos de la funciones de formación $\theta_B(\log h)$, $\theta_c(\log h)$ y $\theta_L(\log h)$, para las diferentes relaciones $\mathbf{R} = 1:1:1:2$, $\mathbf{R} = 1:1:1:4$ y $\mathbf{R} = 1:1:1:8$. Las líneas de trazos fueron construidas empleando las constantes de estabilidad de la **tabla 10**.

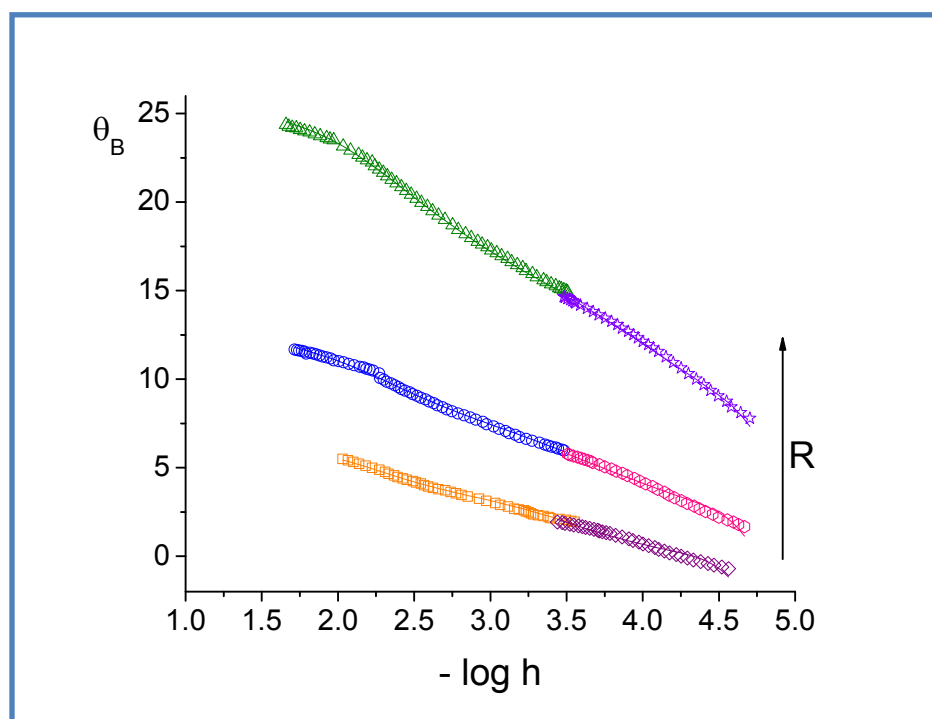


Figura 11. Datos $\theta_B(-\log h)$ para el sistema $\text{H}^+ - \text{V}(\text{V}) - \text{V}(\text{IV}) - \text{L}^{2-}$ ($\text{KCl } 3.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, 25°C).

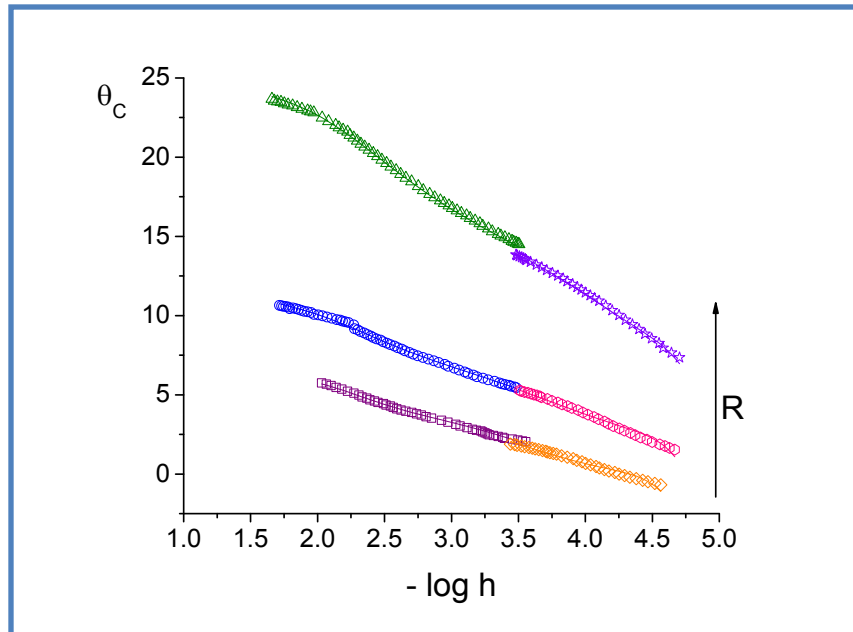


Figura 12. Datos $\theta_c(-\log h)$ para el sistema $H^+ - V(V)-V(IV)-L^{2-}$ (KCl $3.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 25°C)

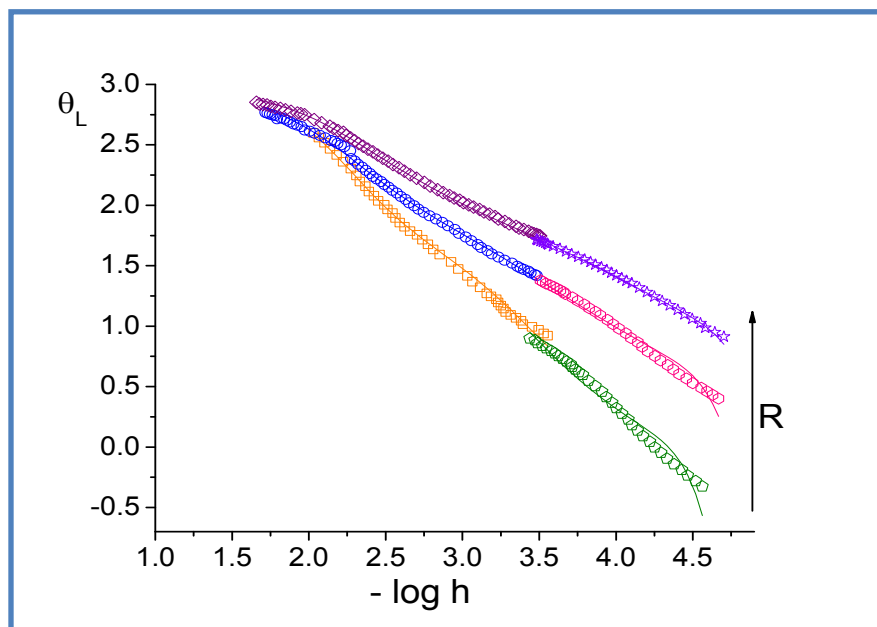


Figura 13. Datos $\theta_L(-\log h)$ para el sistema $H^+ - V(V)-V(IV)-L^{2-}$ (KCl $3.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 25°C).

En las **figuras 11,12 y 13**, se aprecia un muy buen ajuste de los datos experimentales con el modelo propuesto. Las formas de las gráficas de las **figuras 11 y 12** son muy similares, la separación de las curvas al aumentar la relación **R**, indica la gran cantidad de protones involucrados en la formación de los complejos. Para el caso de la **figura 13**, las curvas se superponen a pH muy ácidos, donde la formación de los complejos en esta región se hace independiente de la relación empleada (cuando se minimizan los datos empleando la función θ_L); a $\text{pH} > 2$ éstas se separan por la misma razón que lo hacen en las **figuras 11 y 12**.

Para ver el buen ajuste de las curvas anteriores, **figuras 11-13**, fueron calculados los residuales de cada una de las funciones, en la **figuras 14-16**, esto consiste en la diferencia de cada uno de los valores experimentales de θ_B o θ_C o θ_L y sus valores teóricos correspondientes en función del pH . Se observa la distribución uniforme de los errores de cada función analizada, comprobando el buen ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales.

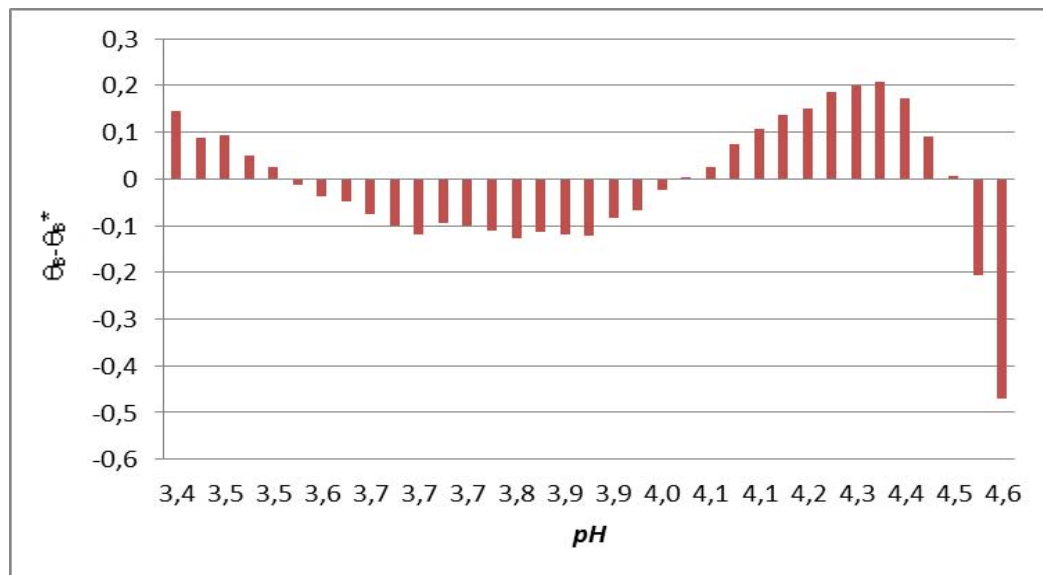


Figura 14. Distribución de los errores cuando se emplea la función $\theta_B(\text{pH})$.

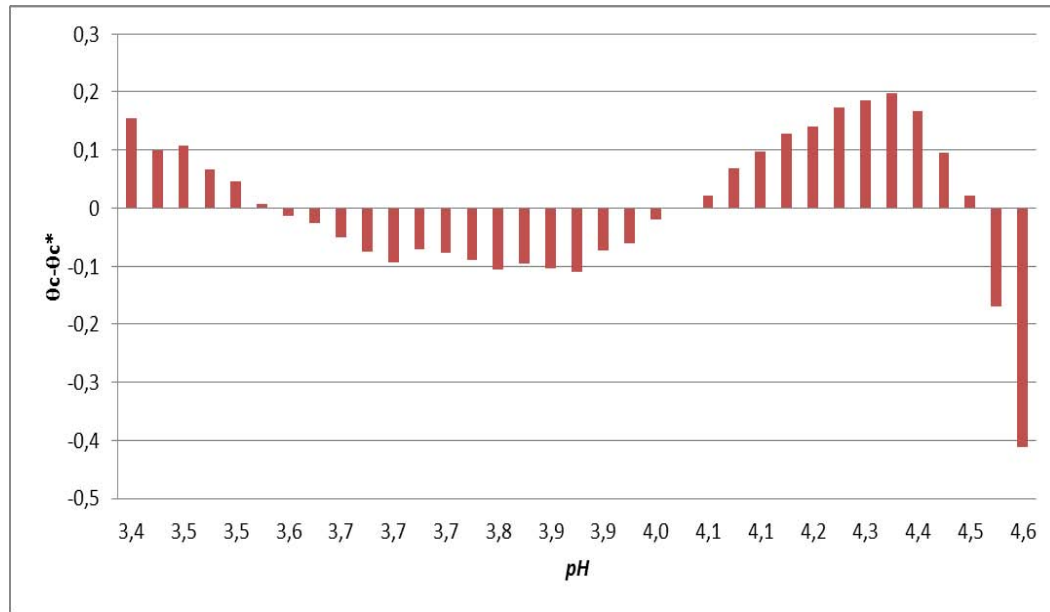


Figura 15. Distribución de los errores cuando se emplea la función $\theta_c(pH)$.

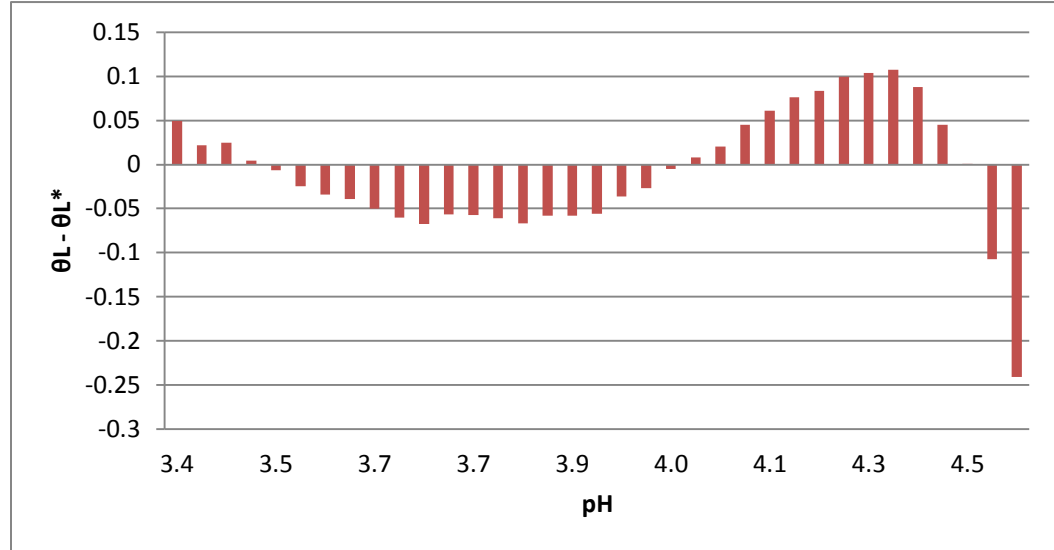


Figura 16. Distribución de los errores cuando se emplea la función $\theta_L(pH)$.

A partir de los valores de las constantes de las especies dadas en la **tabla 10**, fueron contruidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema para las diferentes relaciones **R** $H^+ : V(IV) : V(V) : L$, **figuras 17-19**.

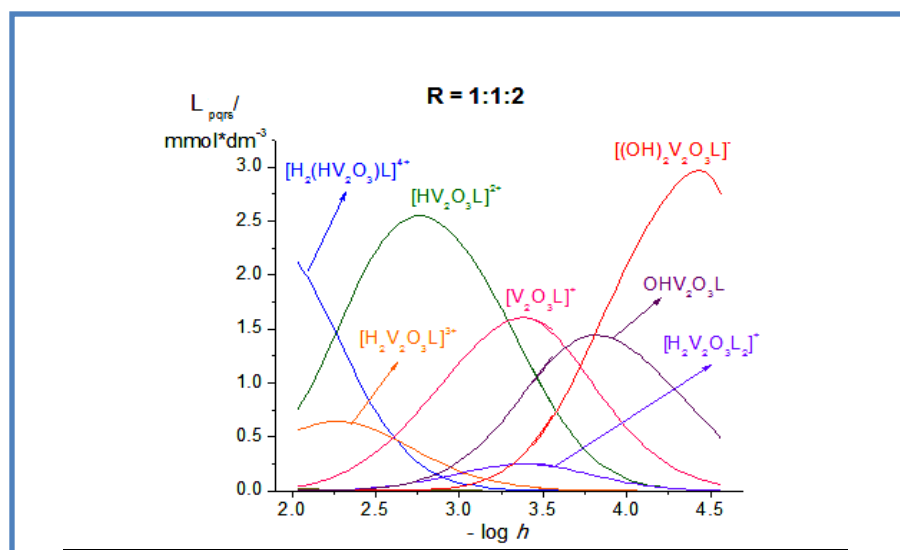


Figura 17. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V(V) - V(IV) - L^{2-}$ para $R = 1:1:1:2$ ($B = 5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$), en $KCl \text{ } 3.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 25°C .

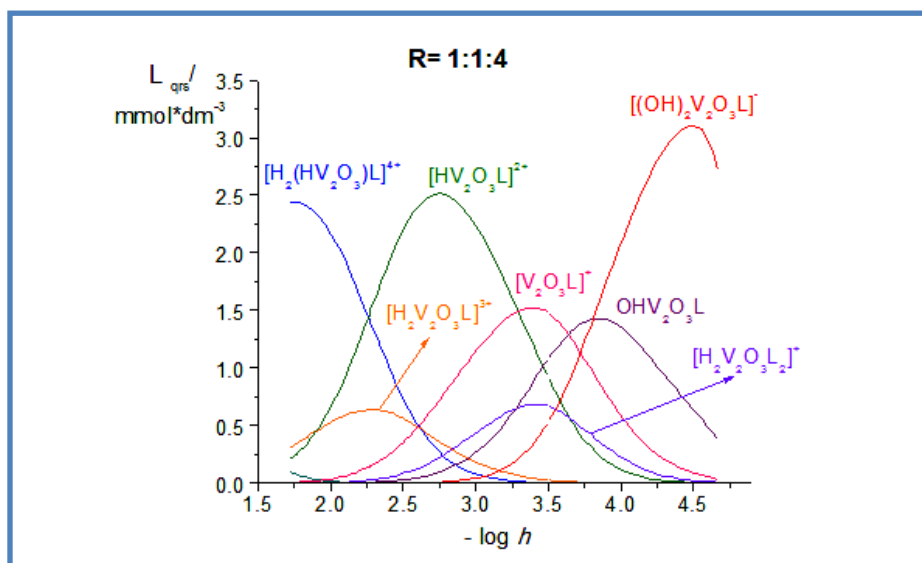


Figura 18. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V(V) - V(IV) - L^{2-}$ para $R = 1:1:1:4$ ($B = 5 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$), en $KCl \text{ } 3.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 25°C .

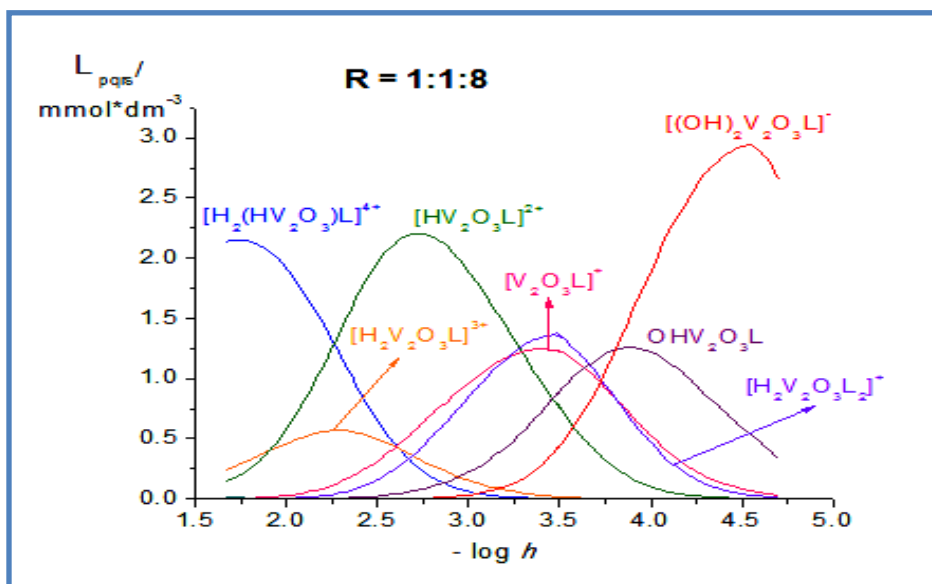


Figura 19. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V(V)-V(IV)-L^{2-}$ para $R = 1:1:1:8$ ($B = 5.0$ M), en KCl 3.0 M, 25 °C.

En las **figuras 17-19** se observa, que al aumentar la relación metal ligando, la concentración de la especie $[H_2V_2O_3L_2]^+$ también aumenta, ya que esta especie tiene dos ligandos en su estructura. Los complejos con un solo ligando ($[H_2(HV_2O_3)L]^{4+}$, $[H_2V_2O_3L]^{3+}$, $[HV_2O_3L]^{2+}$, $[V_2O_3L]^+$, OHV_2O_3L y $[(OH)_2V_2O_3L]^-$) no cambian su concentración al variar la relación R . Las especies más abundantes son $[H_2V_2O_3L_2]^+$ en el intervalo $1.5 < pH < 3$, el $[HV_2O_3L]^{2+}$ en el intervalo de $2.0 < pH < 3.5$ y la hidroxoespecie $[(OH)_2V_2O_3L]^-$ en la zona alcalina.

6.- CONCLUSIONES

1. Se determinaron las constantes de acidez del ácido glutámico (H_2L) por medio de medidas de *emf* (H) en KCl 3.0 M y a 25 °C. El análisis de los datos por medio de LETAGROP arrojó los siguientes valores: $pK_{a1} = 2.56$ (1), $pK_{a2} = 4.43$ (1), $pK_{a3} = 9.63$ (2), siendo estos muy similares a los encontrados en la bibliografía trabajando en la misma escala de actividades.
2. Se estudió el sistema $H^+ - V(V, IV) - \text{ácido glutámico}$ por medio de medidas de *emf* (H) en KCl 3.0 M y a 25 °C. El análisis de los datos mediante LETAGROP arrojó las siguientes especies y constantes de estabilidad: $[H_2(HV_2O_3)L]^{4+} 10^{40.25}$, $[H_2V_2O_3L]^{3+} 10^{37.0}$, $[HV_2O_3L]^{2+} 10^{35.76}$, $[V_2O_3L]^+ 10^{32.0}$, $[H_2V_2O_3L_2]^+ 10^{48.1}$, $OHV_2O_3L 10^{28.88}$ y $[(OH)_2V_2O_3L]^- 10^{24.89}$

7. BIBLIOGRAFÍA

1. F. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, 5th. Edition, Interscience Pub. (1988).
2. L. V. Boas, J. C. Pessoa, Vanadium, en G. Wilkinson (Ed.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 3 p. 487. (1987).
3. P. Cintas, *Angewandte Chemie International Edition*. 43, 5888 (2004).
4. N. Sefström, Annalen der Physik und Chemie, 97, 43 (1831).
5. Featherstonhaugh, G. William. *The Monthly American Journal of Geology and Natural Science*, 69 (1831).
6. H.E. Roscoe, *Researches on Vanadium. Part II*. Proceedings of the Royal Society of London, 18, 37 (1869–1870).
7. D.C. Crans, S. Alan, Tracey The Chemistry of Vanadium in Aqueous and Nonaqueous Solution. Department of Chemistry and Cell and Molecular Biology Program, Colorado State University, Fort Collins, CO 80523-187. ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC (1998) (<http://pubs.acs.org>, April 10 (2010)).
8. G. Dickerson, Principios de Química, 3^{ra}. Edición. Editorial Reverte. España (1992).
9. M.L. Araujo, *Termoquímica del Vanadio (V) en Solución*, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, UCV (1991).
10. Dieter Rehder. Biological and medicinal aspects of vanadium. Institut Für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg, Germany (2003).
11. J. Ballhausen y B. Harry, *Inorganic Chemistry*, 14, 20 (1962).
12. D. Richens y C. Chem, The Chemistry of Aqua Ions, John Willey & Sons, Toronto p. 235. (1976).

13. M. L. Araujo, *Contribución al estudio de complejos de vanadio y aminoácidos en solución acuosa*, Trabajo de Ascenso a la categoría de Pro. Titular, Facultad de Ciencias, UCV (2007).
14. J. Huheey, *Química Inorgánica Avanzada*, Ed. Harla, México (1978).
15. S. Mateo y F. Brito, *An. Quím. (Madrid)*, 68, 37 (1972).
16. F. Brito, J. Ascanio y M. Franceschetto, *Ibidem*, 70, 465 (1974).
17. S. Mateo y F. Brito, *Ibidem*, 64B, 115 (1968).
18. HyperChem, *Tools for Molecular Modelling*, Hypercube Inc, Nueva York (2004).
19. J. Molina, *Estudio de los complejos de vanadio (IV) –fenilalanina por medio de medidas de emf(H) a 25 °C y en KCl 3.0 M como medio iónico*. TEG, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2006).
20. D. Dyrssen y T. Sekine, *Acta Chem. Scand.*, 15, 399 (1961).
21. F. Brito y N. Ingri, *An. Fis. Quim.*, 56B, 165 (1959).
22. F. Rossotti, H. Rossotti: *Acta Chem. Scand.*, 10, 957 (1956).
23. F. Brito, *An. Fis. Quim. (Madrid)*, 62B, 123 (1966).
24. N. Ingri y F. Brito, *Acta Chem. Scand*, 13, 1971-1996 (1959).
25. L. Pattersson, B. Hedman, I. Andersson y N. Ingri, *Chemica Scripta*, 22, 1254 (1983).
26. M. Peña, *Complejos de vanadio(V) y el ácido aspártico por medio de medidas de fuerzas electromotrices (25 °C, KCl 3.0 M)*, TEG, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2009).
27. C. Creutz, H. Taube, *Journal of the American Chemical Society*, 91, 3988 (1969).

28. Katz, Néstor E: *Nuevos Complejos Asimétricos de Valencia Mixta*. Conferencia.XIV Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. Termas de Río Hondo, Santiago del Estero, Argentina (2005).
29. T. Rodríguez, *Estudio de los Complejos de Vanadio de Valencia Mixta (IV, V) y el Ácido Oxálico (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2009).
30. M.L Araujo, *Complejos del ion de valencia mixta, $V_2O_3^{3+}$ con los Acidos Nitrilotriacético (NTA), Nitrilodiacéticopropiónico (NDAP) Nitrilotripropiónico (NTP) e Iminodiacético (IDA), empleando KCl 3.0 M a 25 °C*, Trabajo de Ascenso a la categoría Prof. Asociado, Facultad de Ciencias, UCV (2002).
31. Ch. Baes y R. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, John Willey & Sons, Nueva York, p. 199. (1976).
32. S. Furman y C. Garner, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1785 (1950).
33. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, A. Gili, S. Domínguez, E. Chinea, R. Hernández, M. T. Armas, E. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58, 501, (2005).
34. J. Macarulla, F. Goni, *Bioquímica Humana*, 2^{da} Edición. Editorial Reverté. (1994).
35. K.C. Mathews. *Bioquímica*. 3^{ra} Edición. Editorial Pearson. Madrid. p 141-146 (2002).
36. R. Melo, Virginia. *Bioquímica de los Procesos Metabólicos*. Ediciones Reverté. p 78-86 (2006).
37. Conn E., Stumpf P.. *Bioquímica Fundamental*, 3^{ra} Edición, Editorial Limusa, México, cap. 4, p. 89 (1977).
38. R. Murray, D. Granner, P. Mayes, V. Rodwell, *Harper's Biochemistry*. 26th Edición, Lange Medical Books – McGraw Hill, cap. 3, p. 14 (2003).
39. J. Berg, J. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemistry*. 5th Edition, W.H. Freeman and Company, cap. 2, pag. 98 (2002).

40. N. Cubero, A. Monferrer, Aditivos Alimentarios, Ediciones Mundi-Prensa p. 212. (2002).
41. W.I. Silvia, Papel de los Aminoácidos Excitatorios en la Neuropatía. Medicina, 55, 4 (1995).
42. D. Marcano, L. Cortés, Fundamentos de Química Orgánica Ediciones. Vicerectorado Académico-UCV, p. 454 (1998).
43. J.G. Morris, Fisicoquímica para Biólogos, 2^{da} Edición. Editorial Reverté. P.147 (1975).
44. R.F. Lumb, A.E. Martell, *J. Phys. Chem.*, 57, 690 (1953).
45. T.A. Fomina, N.A. Dobrynina, *Zhur.Phys.Khim.*, 71, 49 (1997).
46. T. Kiss, I. Sovago y I. Toth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1967 (1997).
47. H. Scheidegger, W. Felty y D. Leussing, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 808 (1970).
48. I. Nagypál, A. Gergely y E. Farkas, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 699 (1974).
49. D.Kovala, J.M. Tsangaris y M. Demertzis, *Bull. Soc.Chim.Fr.*, 793 (1988).
50. L. Martínez, *Complejos de Vanadio (IV) y aminoácidos. Sistema VO^{2+} - ácido glutámico (KCl 3.0 M, 25 °C)*. TEG, Fac. Ciencias, Esc. de Química, UCV (2008).
51. R. Espinoza, *Complejos de Vanadio(V) y aminoácidos. Sistema VO_2^+ - ácido glutámico (KCl 3.0 M, 25 °C)*. TEG, Fac. Ciencias, Esc. de Química, UCV (2008).
52. M. Mendoza, *Estudio del sistema V(III)-glutathiona por medio de medidas de $emf(H)$ en KCl 3.0 M, 25 °C*. TEG, Fac. Ciencias. Esc. Química, UCV (2004).
53. C. Palma, *Estudio de los complejos de V(III) con aminoácidos. Sistema H^+-V^{3+} - ácido glutámico (KCl 3.0 M, 25 °C)*. TEG, Fac. Ciencias, Esc. de Química, UCV (2009).

54. M. Singh, M. Srivastava; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 567, 2067, 2081 (1972).
55. J. Pessoa, J. Antunes y L. Boas, *Polyhedron*, 11, 1449 (1992).
- 56 G. Biederman y L.G. Sillén, *Arkiv. Kemi.*, 5, 425 (1952)
57. L.G. Sillén, *Master Variables and Activity Scales, en Advances in Inorganic Chemistry Series*, 65 (3), 45 (1967).
58. L.G. Sillén, O. Warquist, *Arkiv. Kemi*, 31, 315 (1962).
59. Ph. Brauner, L.G. Sillén, R. Whiteker, *Arkiv Kemi*, 31, 365 (1969), version en Fortran.