

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



COMPLEJOS DE VANADIO (V). SISTEMA VO_2^+ - β -ALANINA (KCl 3.0 M, 25 °C)

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Br. Arianny Victoria Roca González,
para optar al título de Licenciado en Química.

Caracas, enero de 2010

Dra. Mary Lorena Araujo, Profesora-Investigadora Titular y Dr. Felipe Brito, Profesor-Investigador Titular del Centro de Equilibrio en Solución, de la Universidad Central de Venezuela.

CERTIFICAMOS:

Que el presente Trabajo Especial de Grado, titulado

COMPLEJOS DE VANADIO (V). SISTEMA VO_2^+ - β -ALANINA (KCl 3.0 M, 25 °C)

que presenta la Br. **Arianny Victoria Roca González** para aspirar al Título de Licenciado en Química, ha sido realizado en los laboratorios del Centro de Equilibrios en Solución de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela bajo nuestra dirección, durante el año 2009, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Mayo de 2010

Dra. Mary Lorena Araujo

(Tutor)

Dr. Felipe Brito

(Tutor)

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

COMPLEJOS DE VANADIO (V). SISTEMA VO_2^+ - β -ALANINA (KCl 3.0 M, 25 °C)

Presentado por el Br. **Arianny Victoria Roca González**, para optar al título de Licenciado en Química, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento vigente de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química

Dra. Mary Lorena Araujo

(Tutor)

Dr. Felipe Brito

(Tutor)

Dr. Alvaro Pardey

(Jurado)

Dr. Vito Lubes

(Jurado)

RESUMEN

En el presente trabajo se estudiaron los sistemas:

Sistema H^+ - β -alanina (HC)

H^+ - VO_2^+ - β -alanina (HC)

Por medio de medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ a 25°C y en KCl 3.0 M como medio iónico inerte.

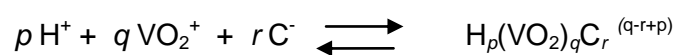
Fueron determinados los valores de pK_a del aminoácido arginina en KCl 3.0 M a 25°C, la siguiente tabla resume los resultados obtenidos.

• **Sistema H^+ - β -alanina (HC)**

especies	reacción	$\log \beta_{pot}$	reacción	pK_a
C^-	$HC \rightleftharpoons C^- + H^+$	$10^{-10.53(4)}$	$H_2C^+ \rightleftharpoons HC + H^+$	3.79 (4)
H_2C^+	$HC + H^+ \rightleftharpoons H_2C^+$	$10^{3.79(4)}$	$HC \rightleftharpoons C^- + H^+$	10.53 (4)
$\sigma(\theta_c)$		0.028 ₅		

En el caso del sistema $H^+ - VO_2^+ - \beta$ -alanina (HC), se obtuvieron los valores de las constantes de formación de los complejos formados en este sistema, la siguiente tabla resume los resultados obtenidos.

- Sistema $H^+ - VO_2^+ - \beta$ -alanina (HC)



Especies	$\log \beta_{pqr}$			
	VO_2C	13.7 (2)	13.7 (2)	13.7 (2)
$[HVO_2C]^+$	12.5 (1)	12.45 (9)	12.6 (1)	12.57 (8)
$[OHVO_2C]^-$	10.2 (2)	10.3 (1)	10.2 (2)	10.2 (2)
$[VO_2C_2]^-$	23.49 (7)	23.42 (7)	23.58 (7)	23.56 (5)
$[OHVO_2C_2]^{2-}$	18.1 (2)	18.2 (2)	18.2 (2)	18.2 (2)
$\sigma(\theta_B)$	0.140			
$\sigma(\theta_C)$		0.033		
$\sigma(\theta_{Bf})$			0.139	
$\sigma(\theta_{Cf})$				0.079

ÍNDICE

SÍMBOLOS	Pag.
1. INTRODUCCION	1
1.1. Química del vanadio(V)	2
1.2. Química de los aminoácidos	8
1.2.1. β -alanina	13
1.3. Complejos de V(V)- β -alanina	16
2. FUNDAMENTO TEORICO	18
2.1. Ley de acción de masas	19
2.2. Escala de Actividades	19
3. OBJETIVOS	21
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	23
4.1. Reactivos y disoluciones	24
4.2. Medidas emf(H)	25
4.3. Instrumentos de medidas	26
4.4. Procedimiento de medida	27
4.5. Tratamiento de datos	28
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES	30
5.1. Determinacion de los parametros E0 y J	31
5.2. Sistema H^+ - β -alanina	31
5.3. Sistema H^+ - V(V) - β -alanina	33
6. CONCLUSIONES	40
7. BIBLIOGRAFIA	41
8. ANEXOS	43

SÍMBOLOS

H B, C	Concentraciones totales (analíticas) de H^+ , vanadio(V), β -alanina (HC)
h, b, hc	Concentraciones en equilibrio de H^+ , VO_3^- , HC
β_{pqr}	Constante de estabilidad de un complejo $H_p(VO_3^-)_q(HC)_r^{p-q}$, 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 estándar (mV), pila REF // S / EV
EV	Electrodo de vidrio, pila REF // S / EV
{H}	Disolución madre de ácido fuerte (K, H)Cl 3.0 M
{mi}	Medio iónico KCl 3.0 M
{OH}	Disolución madre de base fuerte K(Cl, OH) 3.0 M
{V}	Disolución madre de V(V)
J	Parámetro relacionado con el potencial de difusión en la unión líquida //, pila REF // S / EV
M	moles/L
Ns	n° de experimentos
Np	n° de puntos en un experimento
Nk	n° de complejos
pH	$-\log h$
REF	Semipila de referencia, pila REF // S / EV
S	Disolución problema en el reactor, pila REF // S / EV
T	Disolución titulante
U	Suma de mínimos cuadrados
θ_B	N° medio de H^+ asociados / mol de V(V)
θ_C	N° medio de H^+ asociados / mol de β -alanina

ζ	Carga por átomo de vanadio
---------	----------------------------

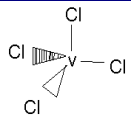
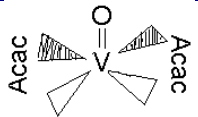
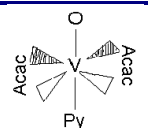
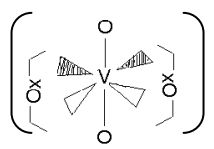
1. INTRODUCCIÓN

1.1. Química del vanadio(V)

El vanadio(V) posee la configuración de capa cerrada del argón. Sus disoluciones generalmente se preparan disolviendo el óxido V_2O_5 en medio ácido o alcalino, ya que este óxido es poco soluble en agua.

El vanadio(V) presenta principalmente estructuras geométricas tetraédricas, piramidal cuadrado y octaédricas, **tabla 1.** ¹

Tabla 1. Estructuras geométricas del vanadio(V). ¹

VALENCIA	ESTRUCTURA GEOMÉTRICA	FÓRMULA CONDENSADA	EJEMPLO
V(V)	Tetraédrico	VCl_4	
	Piramidal cuadrado	$VO(acac)_2$	
	Octaédrico	$VO(acac)_2py$	
		$[VO_2Ox_2]^{3-}$	

En disoluciones de vanadio(V) muy diluídas de concentración total $B \leq 10^{-5}$ M, en el medio iónico (H, Na)ClO₄ 0.5 M ligeramente ácido y a 25 °C, solamente se forman el catión vanadilo(V) $VO_2(H_5O)_4^+$, brevemente VO_2^+ ($pK_a = 3.30$), la molécula neutra HVO_3 ($pK_a = 7.00$) y el ion *metavanadato* VO_3^- ($pK_a = 7.7$), **figura 1**.^{2,3}

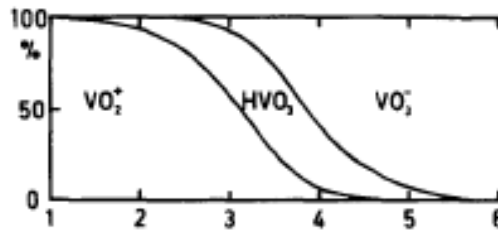


Figura 1. Diagrama de distribución de especies para una concentración total de vanadio(V) $B \leq 10^{-5}$ M en (H, Na)ClO₄ 0.5 M y a 25 °C.^{2,3}

Pero, en disoluciones de vanadio(V) más concentradas, cuando se representa la carga por átomo de V(V), ζ , en función del *pH* para distintos valores de la concentración total de vanadio(V) $B = 0.1$ M, **figura 2a**, se observan tres regiones bien diferenciadas, dos de equilibrios rápidos en medio ácido y alcalino, respectivamente, separadas por una tercera de equilibrios lentos entre $0.6 \leq \zeta \leq 1.0$, que se denomina *región de inestabilidad*.^{5,6} En medio ácido se forman además del catión VO_2^+ , una serie de *decavanadatos* $H_nV_{10}O_{28}^{n-6}$ ($n = 0 - 3$) de color anaranjado intenso y en medio alcalino, otros vanadatos incoloros de diferente nuclearidad, dependiendo del *pH* y de concentración total de vanadio(V) B .⁴⁻⁹ En las **figuras 2b** y **2c** se representan los diagramas de distribución de especies respectivos.

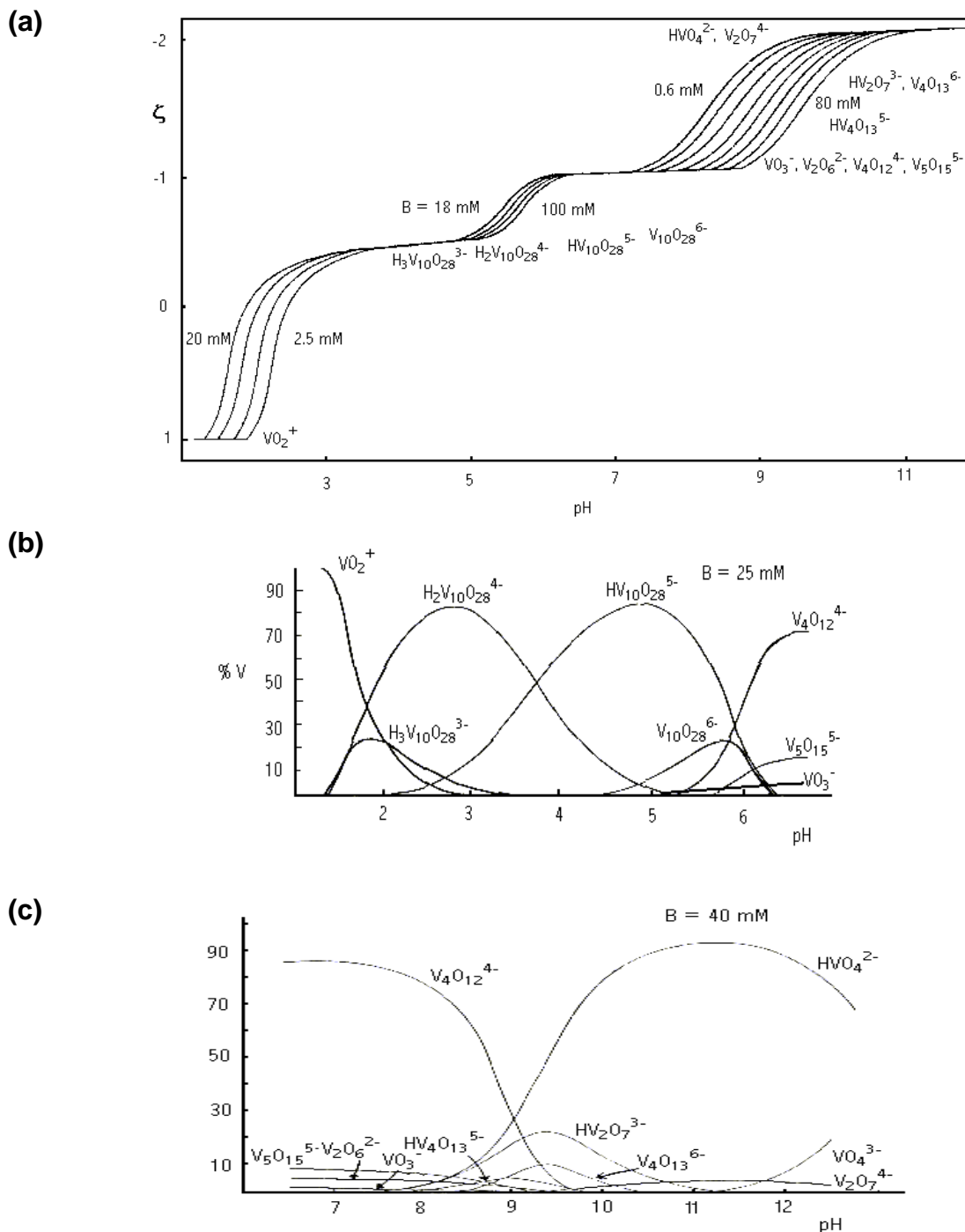


Figura 2. (a) Carga por átomo de vanadio, ζ , en función del pH y de la concentración total de vanadio(V) **B** y diagramas de distribución de especies en medio ácido (b) y alcalino (c).⁴⁻⁹

El vanadio(V) también puede formar en disolución acuosa heteropolianiones como el ion $Mn^{IV}_{13}V^{V}_{30}{}^{9-}$; polivanadatos de valencia mixta como el ion $V^{V}_3V^{IV}_{28}{}^{13-}$; peroxivanadatos como el catión $V(O_2)_3bipy^+$ y complejos con diferentes tipos de ligandos como $VO_2Cl_4^{3-}$, $VO_2(ox)_2^{3-}$, $VO_2(NTA)^{2-}$, $VO_2(EDTA)^{3-}$, etc. ¹

El vanadio es un elemento esencial en algunos organismos. En humanos su esencialidad aún está sometida a estudio, en vista de que existen compuestos de vanadio que imita y potencian la actividad de la insulina. Se encuentra en algunas enzimas en distintos seres vivos. Por ejemplo, en las *haloperoxidasas* (generalmente *bromoperoxidasas*) de algunas algas, que reducen peróxidos y a la vez halogenan un sustrato orgánico. Las *ascidias* (unos organismos marinos de la familia de los *tunicados*, el hongo *amanita muscaria*) almacenan altas concentraciones de vanadio, alrededor de un millón de veces más altas que el agua que les rodea, encontrándose en una molécula llamada *hemovanadina*. En estos organismos el vanadio se almacena en unas células llamadas *vanadocitos*. ¹⁰

En los últimos años ha adquirido cierta importancia a nivel farmacológico. En efecto, ciertos complejos inorgánicos se utilizan en terapias contra la obesidad y la diabetes. Basándose en prometedores estudios en animales, se han analizado altas dosis de vanadio como ayuda para controlar los niveles de azúcar en la sangre en personas con diabetes. Como el cromo, otro micro elemento mineral utilizado en la diabetes, el vanadio también ha sido recomendado como una ayuda en el fisicoculturismo. Sin embargo, estudios en animales sugieren que consumir altas dosis de vanadio puede ser perjudicial. ¹⁰

No se sabe exactamente cuanto vanadio requieren los humanos, pero los estimados oscilan entre 10 a 30 mcg al día. No han sido reportadas deficiencias en éstos, pero las cabras que reciben una alimentación baja en vanadio han desarrollado defectos de nacimiento. El vanadio es encontrado en cantidades muy pequeñas en una

amplia variedad de alimentos, incluyendo los cereales del desayuno, jugos de frutas enlatados, vino, cerveza, alforfón, soya, avena, semillas de girasol, judías verdes, aceite de maní, zanahorias, col y ajo. La alimentación diaria promedio de los americanos proporciona entre 10 y 60 mcg de vanadio diarios. ¹⁰

Es usado por atletas para el mejoramiento de su rendimiento. También es utilizado como agente anticancerígeno por sus propiedades moduladoras de la expresión de diferentes genes. ¹⁰

Con respecto a la toxicología de este elemento es importante mencionar que el polvo metálico es pirofórico y los compuestos de vanadio deberían de ser considerados como altamente tóxicos. Su inhalación puede causar cáncer de pulmón.

La Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA) ha establecido un límite de exposición al V_2O_5 de 0.1 – 0.05 mg/m³. El Instituto Nacional de Salud y Seguridad Ocupacional (NIOSH) recomienda que debe considerarse peligroso para la salud y la vida un nivel de 35 mg/m³ de vanadio. Este nivel se corresponde al que puede causar problemas permanentes de salud o muerte. Por otro lado, los resultados obtenidos con células de mamífero, tanto *in vitro* como *in vivo* indican que los compuestos de vanadio tienen efectos mutagénicos y genotóxicos, aunque la acción más evidente de estos compuestos es la alteración de la función de los microtúbulos y consistentes efectos citotóxico y citostáticos. Por tales razones algunos científicos han considerado al vanadio como un mutágeno débil. ¹⁰

El vanadio tiene una posición excepcional entre los biometales, debido a que sus formas catiónicas y aniónicas pueden participar en procesos biológicos. Respecto a sus formas aniónicas como vanadatos (V) y en sus formas catiónicas, principalmente como VO^{2+} , VO_2^+ y algunas veces como V^{3+} , el vanadio se comporta como un típico metal de

transición, al competir con otros cationes metálicos, cuando se trata de coordinarse con los ligandos presentes en el medio en el que se encuentre. Este hecho en conjunto con la facilidad que posee el vanadio de cambiar sus ambientes de coordinación así como sus estados de oxidación, pudieran ser los responsables de su comportamiento como biometal, características sumamente importantes que sugieren el estudio del comportamiento de los complejos de vanadio con los diferentes ligandos que forman parte de los sistemas biológicos.^{11,12}

1.2. Química de los aminoácidos

Los aminoácidos son los monómeros de las proteínas. Dos aminoácidos se combinan en una reacción de condensación que libera agua formando un enlace. Estos dos restos aminoacídicos forman un dipéptido. Si se une un tercer aminoácido se forma

un tripéptido y así sucesivamente, para formar un polipéptido. Se hablará de proteína cuando la cadena polipeptídica supere los 50 aminoácidos o el peso molecular total supere los 5.000 uma. Existen unos 20 aminoácidos distintos componiendo las proteínas. La unión química entre aminoácidos en las proteínas se produce mediante un enlace peptídico. Esta reacción ocurre de manera natural en los ribosomas, tanto del retículo endoplasmático como del citosol.

Los aminoácidos poseen dos grupos funcionales característicos, un grupo amino $-NH_2$ y un grupo carboxílico $COOH$ -. En general todos los aminoácidos de un hidrolizado son de tipo alfa, **figura 3.** ¹³



Figura 3. Estructura general de un aminoácido. ¹³

El esqueleto carbonado R es característico del aminoácido en cuestión y es el que lo distingue del resto de los aminoácidos. Se le llama α al carbono que posee los grupos amino y grupo carboxílico. Dentro del grupo de los aminoácidos naturales, se hallan aquéllos que son sintetizados por el organismo humano, los cuales son llamados *no esenciales*, mientras que los que no son sintetizados se denominan *esenciales* y son suministrados en la dieta diaria. ¹³

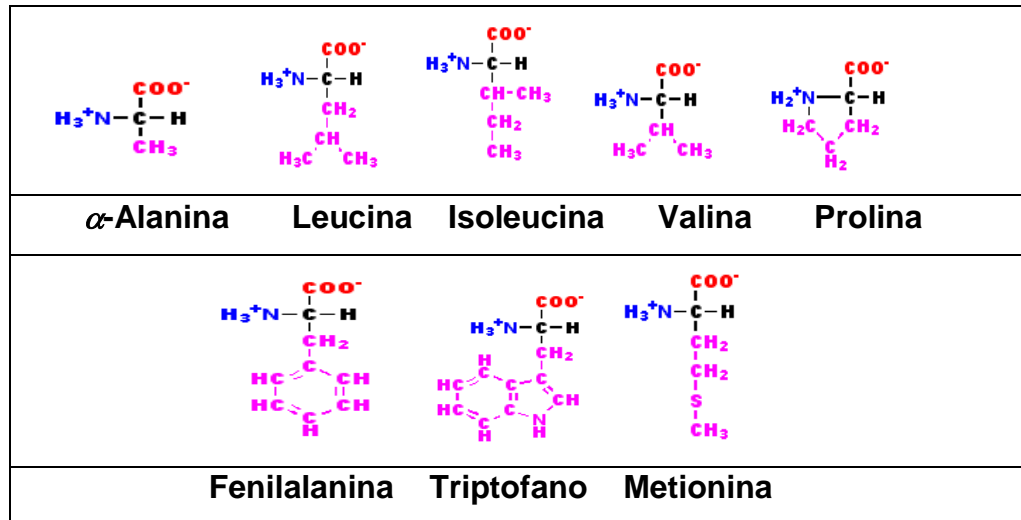
La serie de los 20 aminoácidos más importantes poseen 4 sustituyentes distintos mostrando actividad óptica, lo que significa que pueden girar luz polarizada cuando se examinan en un polarímetro. Por esta razón existen esteroisómeros de los aminoácidos denominados enantiómeros, cuyas estructuras son imágenes especulares no superponibles, es decir, son moléculas *quirales*.^{12,13}

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

Sin embargo, tiene más significado clasificarlos según la polaridad del grupo R: En este caso la clasificación es:

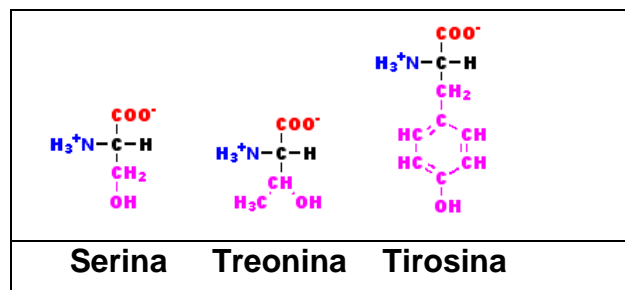
Aminoácidos con grupo R hidrófobos: Esta familia contiene 5 aminoácidos con el grupo R = hidrocarburos alifáticos: alanina, leucina, isoleucina, valina y prolina. Dos con anillos aromáticos y uno con azufre: fenilalanina, triptofano y metionina respectivamente, **tabla 2**.¹³

Tabla 2. Aminoácidos cuyo grupo R son hidrofóbicos.



Aminoácidos con grupo R polares sin carga: son relativamente más solubles en agua que los primeros. Los R son grupos funcionales polares neutros que forman fácilmente enlaces con el hidrógeno del agua. Estos aminoácidos son la serina, treonina y la tirosina, **tabla 3**.

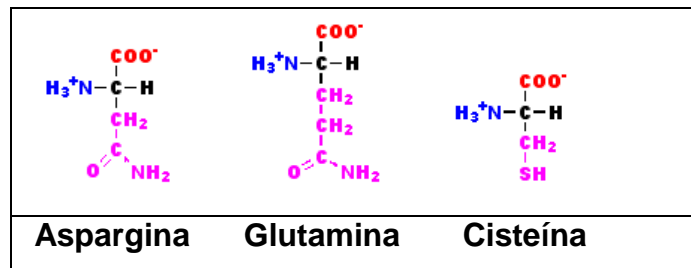
Tabla 3. Aminoácidos cuyo grupo R son polares sin carga.



Como se puede apreciar en las estructuras de estos aminoácidos la polaridad se debe al grupo OH característico de los mismos. También pertenecen a este grupo la asparagina, la glutamina y la cisteína, **tabla 4**. La polaridad de los dos primeros se debe a la presencia de sus grupos amídicos y la polaridad de la cisteína al grupo -SH. Existe

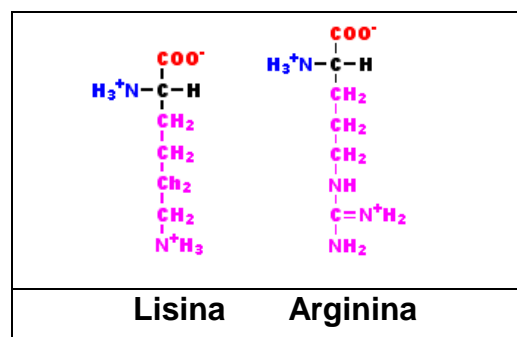
un aminoácido frontera en este grupo llamado glicocola, puesto que se clasifica como un aminoácido no polar, pero su grupo R que es el hidrógeno es demasiado pequeño para que pueda influir en la polaridad de los grupos aminos y carboxilo.¹³

Tabla 4. Aminoácidos cuyo grupo R son polares cargados.



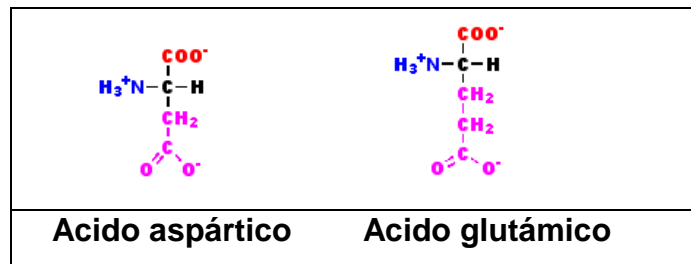
Aminoácidos con grupo R cargado positivamente: Son aminoácidos básicos en los que el grupo R posee carga positiva a $pH 7$: la lisina que contiene dos grupos aminos en la cadena alifática, la arginina que contiene un grupo guanidinio con carga positiva, y la histidina que contiene la función imidazolio, que es débilmente básica, **tabla 5**.

Tabla 5. Aminoácidos cargados positivamente.



Aminoácidos con grupo R cargado negativamente: pertenecen a este grupo los ácidos aspártico y glutámico, cada uno posee un segundo grupo carboxilo que se halla ionizado por completo lo que le confiere la carga negativa a $pH 7$, **tabla 6**.

Tabla 6. Aminoácidos cargados negativamente.



Además de los 20 aminoácidos corrientes, se conocen otros 150 que se encuentran en las células y en diferentes tejidos en forma libre o combinada, pero nunca en las proteínas; la mayor parte son derivados de los alfa .aminoácidos, pero también existen β -aminoácidos y γ . Algunos actúan como precursores o intermediarios importantes en el metabolismo. como la β -alanina que es precursor de la vitamina acido pantoténico.¹³

1.3. Sistema H^+ - β -alanina (HC)

La β -alanina (*ácido-3-aminopropiónico*), **figura 4**, es un aminoácido no esencial formado *in vivo* por la degradación del dihidrouracil y la carnosita, dipéptido natural que se halla en la musculatura humana y numerosos animales, en el cerebro y en muchas células.

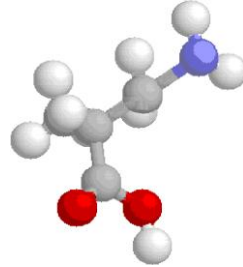
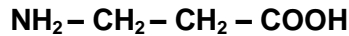


Figura 4. Estructura del aminoácido β -alanina.

La β -alanina es un aminoácido único por la especial posición que ocupa el grupo amino en comparación con la mayoría de los aminoácidos producidos naturalmente por nuestro organismo en que el grupo amino ocupa la posición alfa. No se debe confundir con la α -alanina, el cual es un aminoácido no esencial que se incorpora a las proteínas, mientras que la β -alanina no lo hace. Las fuentes de β -alanina son las carnes blancas y rojas, normalmente se encuentra junto a otros aminoácidos como la carnosina o la anserina. También nuestro organismo es capaz de obtener β -alanina en el hígado a partir del catabolismo de nucleótidos de pirimidina.^{11,12}

Algunos de los efectos que causa la β -alanina en nuestro organismo son:

- ✚ El consumo de β -alanina, está directamente relacionado con el aumento de la carnosina. Una sustancia que interviene en la fatiga muscular, y es que su liberación por nuestro cuerpo hacen que nuestros músculos tengan más resistencia frente al esfuerzo haciendo que el cansancio aparezca más tarde. En su liberación tiene especial importancia la β -alanina, pues es a través de ella que se libera.

- ✚ Destaca la acción amortiguadora que ejerce en el músculo que consiste en frenar la incidencia que el ácido láctico tiene en el rendimiento muscular. Cuando llevamos a cabo un ejercicio intenso nuestros músculos generan ácido láctico aumentando la fatiga. La carnosina producida por la β -alanina inhibe el efecto que causa el exceso de ácido láctico retrasando la fatiga.
- ✚ Hay que destacar sus efectos antioxidantes, ya que reduce en grandes dosis el efecto que los radicales libres tienen en nuestro cuerpo, que afectan al rendimiento deportivo y a la recuperación después del ejercicio. La β -alanina reduce el stress oxidativo, consiguiendo que nuestro rendimiento sea mayor.
- ✚ Es un buen regulador del calcio, pues la carnosina induce a una rápida liberación del calcio mejorando de esta manera la contracción del músculo y ayuda a que continuemos realizando ejercicios durante tiempos prolongados.
- ✚ Además protege el ADN contra posibles daños y mutaciones, minimizando su degradación por el paso del tiempo, lo que se traduce en un aumento de la vida de las células. Protege a las proteínas de la degradación que les causa el alcohol y otras sustancias, sobre todo tiene efectos en el colágeno de la piel. Además, protege al cerebro de la oxidación y degeneración neuronal.^{11,12}

La β -alanina presenta un pK característico a una concentración de medio iónico entre 0.2 y 0.5 M, mientras que para concentraciones mayores en el orden de 3.0 M presenta un $pK_a = 2$. En la **tabla 7** se presentan los valores de pK_a para la β -alanina reportados en la bibliografía en diferentes concentraciones de KCl y a diferentes temperaturas.

Tabla 7. Valores de pK_a para la β -alanina reportados en la bibliografía en diferentes concentraciones de KCl y a diferentes temperaturas.^{17,16}

Medio iónico / °C	pK_1	pK_2	Ref.
KCl 0.2 M / 25	-	10.16	17
KCl 0.1 M / 25	-	10.14	17
KCl 0.5 M / 25	-	10.21	17
KCl 0.10 M / 25	-	10.33	17
KCl 0.10 M / 20	-	10.26	17
KCl 0.5 M / 25	-	10.21	17
KCl 0.2 M / 40	-	9.80	17
KCl 0.1 M / 30	-	10.55	17
KCl 0.10 M / 20	.	10.26	17
KCl 3.0 M / 25 °C	3.93	10.41	16

Se observa que los valores del pK_2 son bastante similares entre sí a pesar del empleo de escala de actividades diferentes. Solo hay reportado un solo valor de pK_1 , en KCl 3.0 M.

1.3. Sistema H^+ - vanadio(V) - β -alanina

Después de realizar una revisión bibliográfica, no se encontró nada acerca del sistema H^+ - V(V) - β -alanina, pero sí hay bastante información sobre los sistemas H^+ - V(V)- α -alanina,¹⁴ H^+ - V(III) - α -alanina,¹⁶ y H^+ - V(III) - β -alanina,¹⁶ lo cual permitirá

realizar comparaciones de la estabilidad de los respectivos complejos con los resultados del presente trabajo (*vide infra*).

En el año 2002, Krystyna Bukietynska y col.²⁷ estudiaron el sistema H^+ -V(III)- β -alanina y también con el ácido aspártico, empleando medidas de emf(H), UV-Vis y Dicroísmo circular, en NaCl 1.0 M a 25 °C. En la **tabla 8** se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 8. Valores de $\log \beta_{pqr}$ obtenidos para el sistema H^+ -V(III)-alanina, obtenidos por Bukietynska, en NaCl 1.0M a 25 °C.²⁷

Especies	Log β_{pqr}
HVC^{3+}	12,08(1 ₁)
$H_2VC_2^{3+}$	22,02(1)
HVC_2^{+2}	19,02(1 ₃)
VC^{2+}	8,44(1)
VC_2^+	15,55(1)
$V(OH)C_2$	-1,48(1 ₂)

En el 2004, N. Zambrano²⁵ realizó un estudio de los sistemas H^+ -V(III)-alanina y H^+ -V(III)- β -alanina, empleando medidas de emf(H), en KCl 3.0 M a 25 °C y varias relaciones ligando:metal **R**. A continuación se muestran los resultados obtenidos, **tabla 9**.

Tabla 9. Valores de las constantes de formación $\log \beta_{pqr}$ del sistema $H^+ -V(III)-\alpha$ -alanina y $H^+ -V(III)-\beta$ -alanina obtenidas por Zambrano, en KCl 3,0M a 25 °C.²⁵

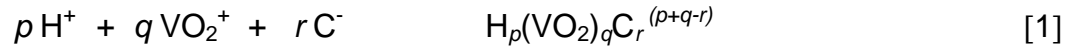
Reacción	Forma abreviada del complejo (p,q,r)	$\log \beta_{pqr}$ $H^+ -V(III)-$ α -alanina	$\log \beta_{pqr}$ $H^+ -V(III)-$ β -alanina
$V^{3+} + HC \rightleftharpoons VHC^{3+}$	(0,1,1)	3.04(3)	4.31(6)
$V^{3+} + HC \rightleftharpoons VC^{2+} + H^+$	(-1,1,1)	0.20(2)	0.59(4)
$V^{3+} + 2 HC \rightleftharpoons VC_2^+ + 2H^+$	(-2,1,2)	-3.00(8)	-2.6(1)
$V^{3+} + 3 HC \rightleftharpoons VC_3 + 3H^+$	(-3,1,3)	-6.8(1)	-6.6(1)
$2 V^{3+} + HC \rightleftharpoons V_2(OH)_4C + 5H^+$	(-5,2,1)	-12.81(4)	-12.70(9)

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Ley de acción de masas

En disolución acuosa la interacción de varios reactivos, por ejemplo H , VO_2^+ y HC para formar uno o varios complejos $H_p(VO_2)_qC_r^{p+q+r}$ brevemente (p, q, r) , según el esquema general de reacciones [1], se cuantifica el equilibrio por la ley de acción de masas [2]:





$$c_{pqr} = \Phi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [2]$$

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

2.2. Escala de actividades

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^+ , C^- y productos (p , q , r) mucho más baja que la de los iones del medio, es decir, K^+ y Cl^- . Entonces es posible emplear concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas como la ley de acción de masas, la ecuación de Nernst, etc. ¹⁹

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. ^{19,29}

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. ²⁰

3. OBJETIVOS

En el presente trabajo se llevó a cabo el estudio del sistema H^+ - β -alanina con el fin de determinar las constantes de acidez del ligando y del sistema H^+ - vanadio(V) - β -alanina con el propósito de determinar las constantes de estabilidad de los complejos formados, utilizando como medio iónico inerte KCl 3.0 M y a 25 °C.

Forma parte de un proyecto que se está llevando a cabo en el **CES** sobre la formación de complejos entre el V(III), V(IV), V(V) y valencia mixta (IV,V) con distintos aminoácidos.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos y disoluciones

- a. Calibración del material volumétrico.
- b. Se utilizaron los siguientes reactivos.
 - HCl ampolla Fixanal Riedel-de Haën 0.100 M.

- KOH ampolla Fixanal Riedel-de Haën 0.100 M.
- KCl Merck p.a.
- V₂O₅ p.a.
- β-alanina Merck p.a.
- N₂ libre de CO₂
- Agua tridestilada

A partir de los cuales se prepararon las siguientes disoluciones:

- ❖ **{mi}** ≡ disolución de medio iónico 3.0 M. Se preparó por pesada de KCl seco a 110 °C, aforado en atmósfera de N₂.
- ❖ **{H}** ≡ disolución de (K, H) Cl 3.0 M, se preparó por pesada y disolución del KCl, previa adición de la ampolla de HCl. Fue normalizada frente a la disolución básica **{OH}**.
- ❖ **{OH}** ≡ disolución de K(OH, Cl) 3.0 M, igualmente por pesada y disolución del KCl, previa adición de la ampolla de KOH. Se aforó en atmósfera de N₂ y normalizó **vs.** KHC₈H₄O₄.
- ❖ El **{V}** ≡ disolución de *metavanadato*, la cual se preparó a partir de V₂O₅ y una alícuota de la disolución **{OH}**.^{5,6} su contenido en vanadio se determinó **vs.** una disolución de Fe(II) en H₂SO₄ 1 M, a su vez normalizada **vs.** KMnO₄ 0.1 N.
- ❖ La β-alanina se empleó por pesada directa del producto comercial seco

4.2. Medidas de *emf(H)*

Las 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.¹⁹

En este trabajo la concentración de los iones H^+ en equilibrio, h , se determino mediante la pila [3], 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 [3] viene dado por la ecuación [4], siendo E_0 el potencial normal y J, una constante relacionada con el potencial de la unión líquida //.²⁰

$$E = E_0 + J h + 59.16 \log h \quad [4]$$

Ahora bien, en disoluciones que sólo contengan ácido o base fuerte, se cumple el balance de H^+ [5], siendo **H** la concentración total (analítica) de H^+ .

$$h = \mathbf{H} + K_W h^{-1} \quad [5]$$

A $pH < 7$ se tiene que $h = \mathbf{H}$ y la ecuación [4] se transforma en la [6].

$$E - 59.16 \log \mathbf{H} = E_0 + J \mathbf{H} \quad [6]$$

En consecuencia, se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila [3], valorando una alícuota de la solución **{H}** por adiciones sucesivas de la disolución **{OH}** hasta alcanzar el punto de equivalencia.

4.3. Instrumentos de medida

Se emplearon electrodos de vidrio y referencia interna Radiometer pH2401, potenciómetro orion 420A, un termostato de agua fabricado en el CES; un reactor de vidrio Metrohm EA875-20 y material volumétrico calibrado. La **figura 5** muestra esquemáticamente el equipo que se empleó.

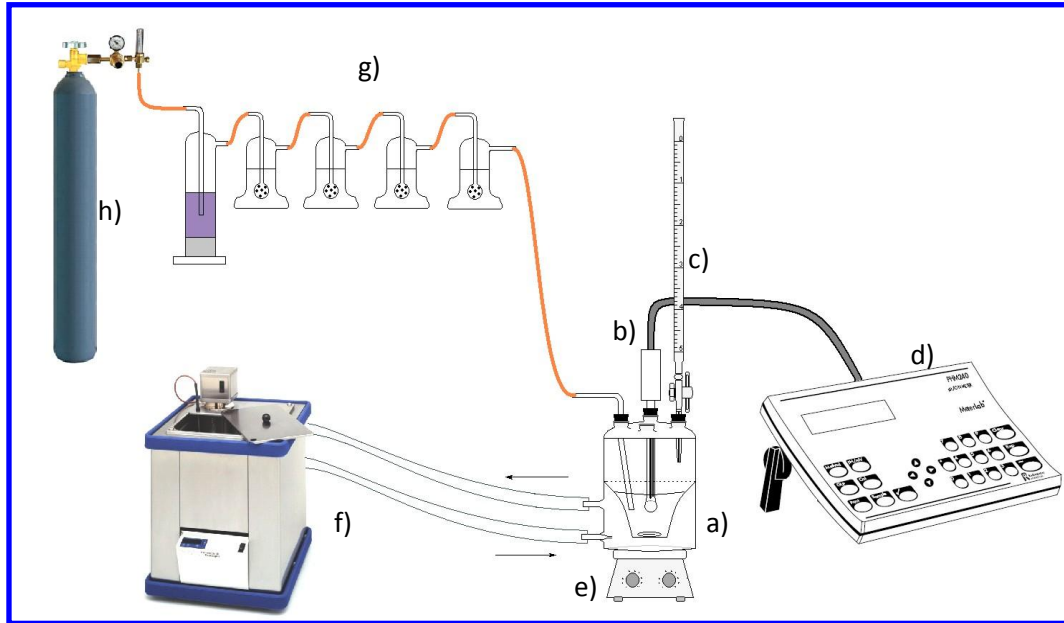


Figura 5. Esquema del equipo empleado. a) Celda de reacción. b) Electrodo de vidrio con referencia interna. Bureta para añadir reactivo. d) pHmetro. e) Sistema de agitación. Termostato de agua. g) Vasos lavadores. h) Bombona de gas.¹⁵

4.4. Procedimiento de medida

Las medidas de $emf(H)$ se llevaron a cabo en dos etapas. La *etapa 1* consistió en la valoración de una alícuota de la disolución $\{H\}$ contenida en el reactor por adiciones sucesivas de la disolución $\{OH\}$ añadidas desde una bureta hasta alcanzar la neutralidad, lo cual permitió determinar los parámetros E_0 y J de la pila [3]. Se utilizó

un reactor de vidrio Pyrex de paredes dobles, termostatzado a 25.0 (1) °C haciendo bombear agua desde el termostato de agua a 25.0(1)°C. El reactor está provisto de una tapa con varias bocas en las cuáles se colocó el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y la salida de N₂.

La disolución del reactor en todo momento estuvo 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(2) °C.

Una vez finalizada la *etapa 1*, se continuó la *etapa 2* añadiendo una cantidad previamente pesada del ligando, tal de tener una disolución de concentración total **C** y entonces se valoró por adiciones sucesivas de la disolución **{H}**.

En el caso del sistema H⁺ - V(V) - β-alanina, una vez culminada la *etapa 1*, se agregó una cantidad pesada del ligando para tener una disolución de concentración total **C** y al disolverse éste completamente, se agregó una alícuota de la disolución **{V}**, para continuar entonces valorando con la disolución **{H}**.

Se utilizaron las relaciones ligando-metal $R (= \mathbf{C} / \mathbf{B}) = 2, 4 \text{ y } 6$.

4.5. Tratamiento de los datos

Los datos experimentales $[\mathbf{H}, \mathbf{B}, \mathbf{C}, E_o, J, (v, E)_{np}]_{ns}$ ($ns = n^\circ$ de experimentos, $np = n^\circ$ de puntos en cada experimento) fueron analizados utilizando el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP. ²²

En la *etapa 1* se minimizó la función [7] para obtener los valores de E_o y J de la pila [3].

$$U_1 = \Sigma (\mathbf{H} - h)^2 \quad [7]$$

En el caso del sistema H^+ - β -alanina los datos experimentales de la *etapa 2* se trataron minimizando la función [8]

$$U_2 = \Sigma (\theta_C - \theta_C^*)^2 \quad [8]$$

Por otra parte, en el caso del sistema H^+ - vanadio(V) - β -alanina los datos experimentales de la *etapa 2* se analizaron minimizando las funciones [8] - [11].

$$U_3 = \Sigma (\theta_B - \theta_B^*)^2 \quad [9]$$

$$U_4 = \Sigma (\theta_{Bf} - \theta_{Bf}^*)^2 \quad [10]$$

$$U_5 = \Sigma (\theta_{Cf} - \theta_{Cf}^*)^2 \quad [11]$$

siendo, respectivamente: $\theta_B = (\mathbf{H} - h) / \mathbf{B}$ y $\theta_C = (\mathbf{H} - h) / \mathbf{C}$, el n° medio de protones asociados por mol metal y ligando y $\theta_{Bf} = [(\mathbf{H} - h) - (\Sigma p_{C_{po1}} + \Sigma \Sigma p_{C_{pqo}})] / [\mathbf{B} - \Sigma \Sigma q_{C_{pqo}}]$ y $\theta_{Cf} = [(\mathbf{H} - h) - (\Sigma p_{C_{po1}} + \Sigma p_{C_{pqo}})] / [\mathbf{C} - \Sigma c_{po1}]$, el n° medio de protones asociados por mol metal y ligando, respectivamente, separando las contribuciones en H^+ de las reacciones de hidrólisis del metal, $\Sigma p_{C_{pqo}}$ y ácido-base del ligando, $\Sigma p_{C_{po1}}$ y Σc_{po1} , de tal modo que en estas funciones sólo está involucrada la contribución de los complejos (p, q, r) de nuestro interés. ²³

En fin, θ_B^* , θ_C^* , θ_{Bf}^* y θ_{Cf}^* son los correspondientes valores calculados.

Puesto que las sumas de mínimos cuadrados [8] - [11] se pueden considerar como una función de las constantes de estabilidad β_{pqr} y de los errores sistemáticos ks cometidos tanto en la determinación de los parámetros E_O y J de la pila [13], como en las concentraciones totales **H**, **B** y **C**, variando sistemáticamente la combinación de nk especies y nks errores, se puede encontrar el modelo que incluya todas las especies razonablemente posibles.²²

5. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1. Sistema H^+ - β -alanina

La **tabla 10** contiene las constantes de acidez β_{p01} (col. 2) y los valores de pK_a

Tabla 10. Constantes de estabilidad β_{p01} y valores de pK_a del sistema H^+ - β -alanina (HC) (KCl 3.0 M, 25 °C) obtenidas en este trabajo.

especies	reacción	β_{po1}	reacción	pK_a
C^-	$HC \rightleftharpoons C^- + H^+$	$10^{-10.53(4)}$	$H_2C^+ \rightleftharpoons HC + H^+$	3.79 (4)
H_2C^+	$HC + H^+ \rightleftharpoons H_2C^+$	$10^{3.79(4)}$	$HC \rightleftharpoons C^- + H^+$	10.53 (4)
$\sigma(\theta_c)$		0.028 ₅		

(col. 4) del tratamiento de los datos experimentales $\theta_c(\log h)$ del sistema H^+ - β -alanina (HC), **figura 6** (4 experimentos, 54 puntos), según las reacciones [12]. Como es usual, los puntos de la figura representan los datos y la curva de trazo continua fue construida suponiendo dichos valores.



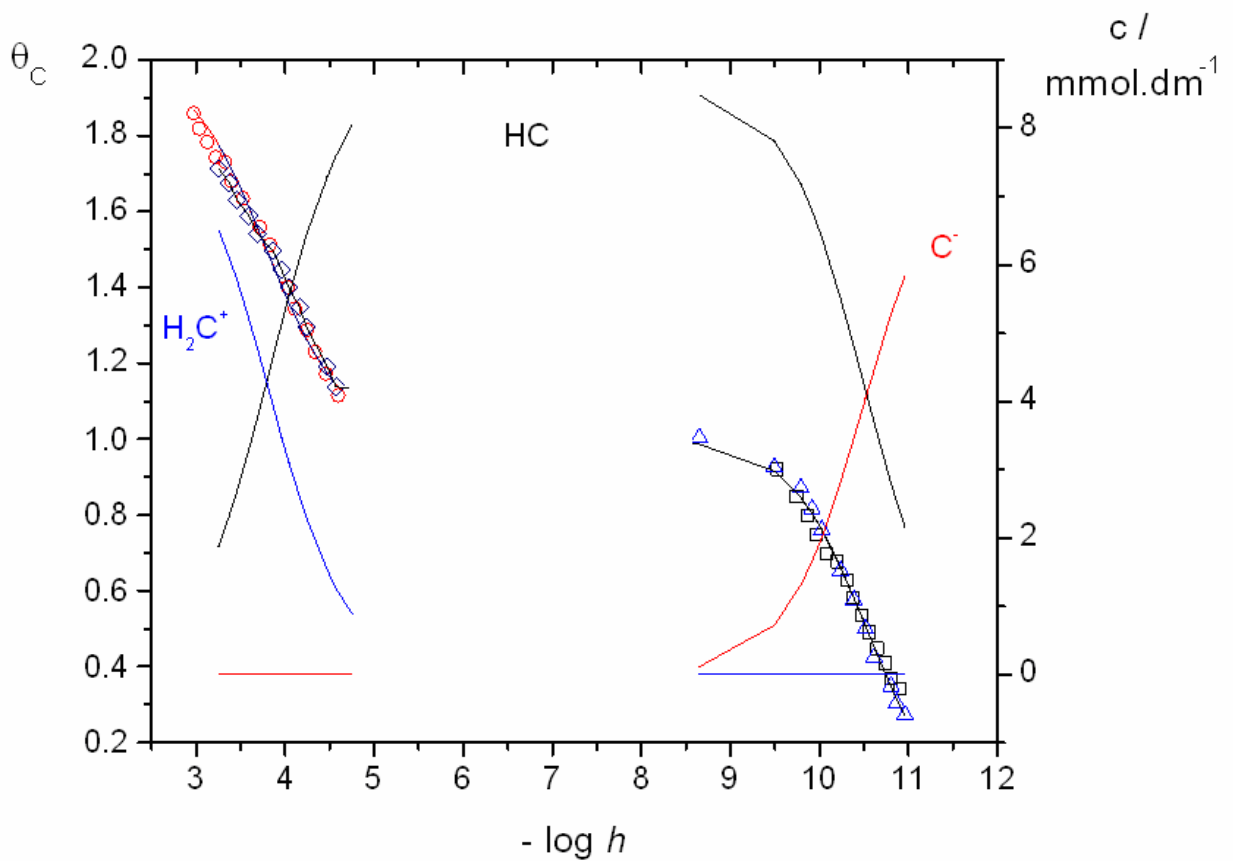


Figura 6. Datos $\theta_c(\log h)$ del sistema H^+ - β -alanina (KCl 3.0 M, 25 °C) para $\mathbf{C} = 8.5$ mM.

En la figura se muestra también el correspondiente diagrama de distribución $c_{p01}(pH)$.

Se puede observar como la especie HC predomina en el intervalo $4 \leq pH \leq 11$, mientras que en las zonas ácidas y alcalinas lo hacen las especies H_2C^+ y C^- , respectivamente.

La siguiente tabla muestra a modo comparativo los valores de los pK_a reportados por otros autores y los encontrados en este trabajo en las mismas condiciones experimentales, se observan pequeñas diferencias, atribuidas a errores experimentales.

Tabla 11. Valores de las constantes de acidez del sistema H^+ - β -alanina (HC) (KCl 3.0 M, 25 °C) obtenidas en este trabajo y las reportadas en la bibliografía.

Medio iónico / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	$\sigma(\theta_c)$	Ref
KCl 3.0 M / 25 °C	3.79	10.53	0.028	este trabajo
KCl 3.0 M / 25 °C	3.93	10.41	0.016	25

5.3. Sistema H^+ – V(V) – β -alanina

La **tabla 12** contiene los valores de las constantes de estabilidad β_{pqr} obtenidos a partir del tratamiento de los datos experimentales del sistema $H^+ - V(V) - \beta$ -alanina (HC), en términos de las funciones $\theta_B(\log h)$, $\theta_C(\log h)$, $\theta_{Bf}(\log h)$ y $\theta_{Cf}(\log h)$, **figura 7** (6 experimentos, 161 puntos), de acuerdo a las reacciones [13].

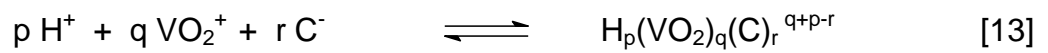


Tabla 12. Constantes de estabilidad $\log \beta_{pqr}$ del sistema H^+ - $V(V)$ - β -alanina obtenidas en KCl 3.0 M y a 25 °C.

Especies	$\log \beta_{pqr}$			
	VO_2C	13.7 (2)	13.7 (2)	13.7 (2)
$[HVO_2C]^+$	12.5 (1)	12.45 (9)	12.6 (1)	12.57 (8)
$[OHVO_2C]^-$	10.2 (2)	10.3 (1)	10.2 (2)	10.2 (2)
$[VO_2C_2]^-$	23.49 (7)	23.42 (7)	23.58 (7)	23.56 (5)
$[OH VO_2C_2]^{2-}$	18.1 (2)	18.2 (2)	18.2 (2)	18.2 (2)
$\sigma(\theta_B)$	0.140			
$\sigma(\theta_C)$		0.033		
$\sigma(\theta_{Bf})$			0.139	
$\sigma(\theta_{Cf})$				0.079

Como siempre, los puntos representan los datos y las curvas de trazo continuo fueron construidas suponiendo dichas constantes de estabilidad.

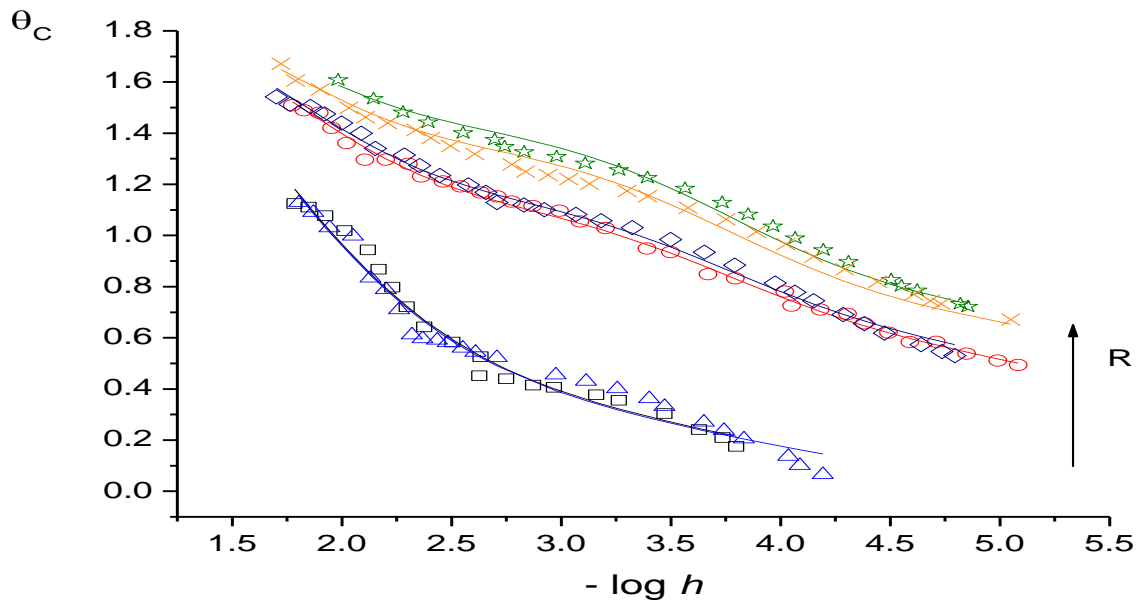


Figura 7. Datos $\theta_C(\log h)$ del sistema $H^+ - VO_2^+ - \beta$ -alanina (KCl 3.0 M, 25 °C). $R = 2$; (Δ , \square); $R = 4$ (\diamond , \circ) y $R = 6$ (\times , $*$).

El modelo que mejor ajustó a los datos fue el formado por las especies $[HVO_2C]^+$, VO_2C , $[OHVO_2C]^-$, $[VO_2C_2]^-$ y $[OHVO_2C_2]^{2-}$. Según la magnitud de sus constantes de estabilidad, se trata de complejos bastante fuertes, que como se observa en los diagramas de distribución de especies para las relaciones $R = 2, 4$ y 6 utilizadas, **figuras 8 - 12**, dejan muy poca cantidad de VO_2^+ libre.

En la serie (p, 1, 1) las especies $[\text{HVO}_2\text{C}]^+$ y VO_2C predominan en la zona ácida, formándose la hidroxospecie $[\text{OHVO}_2\text{C}]^-$ a $\text{pH} > 2.0$.

También en la serie (p, 1, 2) se sigue similar tendencia, siendo el complejo $[\text{VO}_2\text{C}_2]^-$ el más abundante.

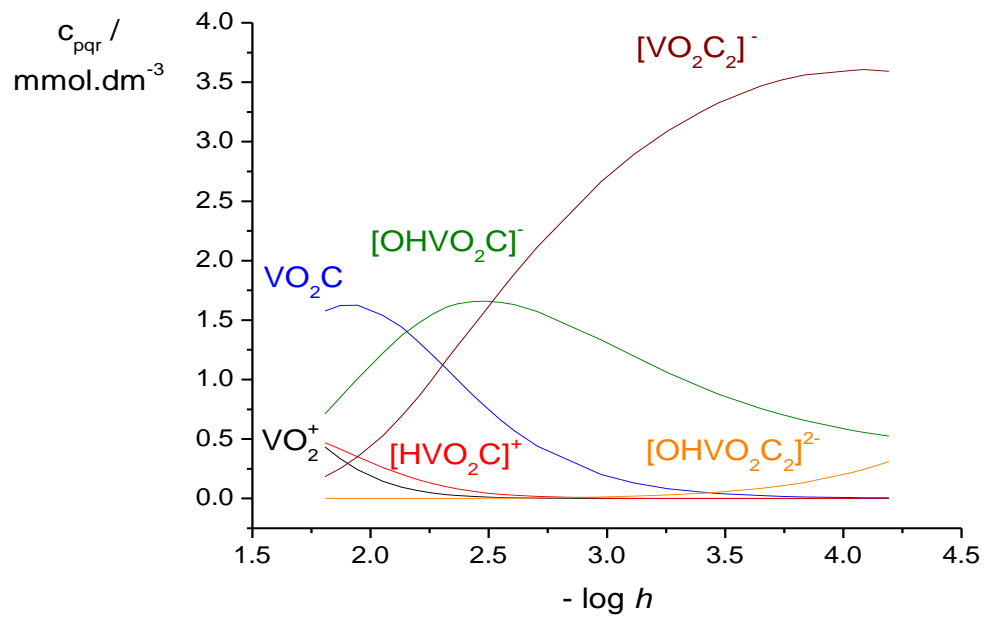


Figura 8. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \beta\text{-alanina}$ (KCl 3.0 M, 25 °C) para $R = 2$.

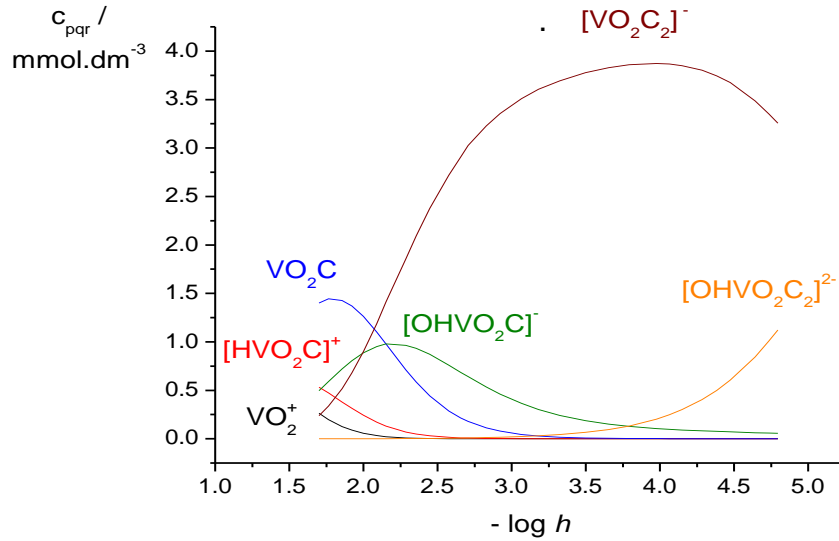


Figura 9. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \beta\text{-alanina}$ (KCl 3.0 M, 25 °C) para $R = 4$.

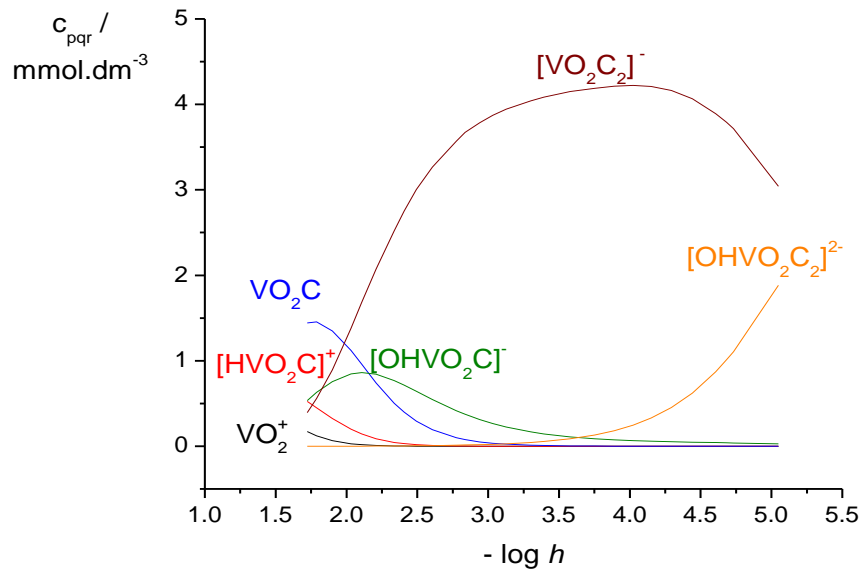


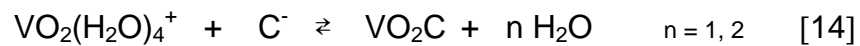
Figura 10. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \beta\text{-alanina}$ (KCl 3.0 M, 25 °C) para $R = 6$.

La **tabla 13** muestra a modo comparativo los valores de las constantes de estabilidad β_{pqr} para los complejos de los sistemas $H^+ - V(V) - \alpha$ -alanina ¹⁴ y $H^+ - V(V) - \beta$ -alanina (*este trabajo*). Se observa que son mucho más estables las especies VO_2C y $[(OH)VO_2C]^-$ de la β -alanina, pero teniendo aproximadamente la misma estabilidad la especie ácida $[HVO_2C]^+$.

Tabla 13. Constantes de estabilidad β_{pqr} de los complejos de los sistemas $H^+ - V(V) - \alpha$ -alanina y $H^+ - V(V) - \beta$ -alanina.

Especies	Log β_{pqr}	
	α -alanina	β -alanina
$[HVO_2C]^+$	12.2(1)	12.45 (9)
VO_2C	10.0(1)	13.7 (2)
$[(OH)VO_2C]^-$	4.9(4)	10.3 (1)
$[VO_2C_2]^-$		23.42 (7)
$[(OH)VO_2C_2]^{2-}$		18.2 (2)
$\sigma(\theta_c)$	0.027	0.032
pH	2.5 - 8	1.5 – 5.5
$^{\circ}C$	25	25
Medio iónico	KCl 3.0 M	KCl 3.0 M
Referencias	14	este trabajo
Según datos $emf(H) \rightarrow$	VO_2C menos estable	VO_2C más estable

Para ambos ligandos, ello estaría de acuerdo, por ejemplo, en el caso de la especie VO_2C con los valores de su energía de formación en el vacío, ΔE , **tabla 14** (*columnas 2 y 4*), tanto como complejos $\text{VO}_2\text{C}_{(c, \text{COO}^-)}$ y $\text{VO}_2\text{C}_{(c, \text{NH}_2)}$ como en la forma de *quelato* $\text{VO}_2\text{C}_{(q)}$ **figura 11**, calculados mediante el programa de modelación molecular HyperChem (ab initio, STO-3G), ²⁴ según la reacción [14].



Lo mismo ocurre con los valores de su energía de formación en el agua como disolvente, E_{PB} , de dicha tabla (*columnas 3 y 5*), también calculados con HyperChem.

Las estructuras se construyeron con una molécula de aminoácido coordinada al centro metálico VO_2^+ como ligando *monodentado* (**c**) o *bidentado* (**q**, **quelato**). En el agua el cálculo se hizo situando cada especie como soluto en una caja de $18.7 \times 18.7 \times 18.7 \text{ \AA}^3$, conteniendo 216 moléculas de agua y minimizando por medio del método *semiempírico* (MM+, *periodic box*). ^{24, 25}

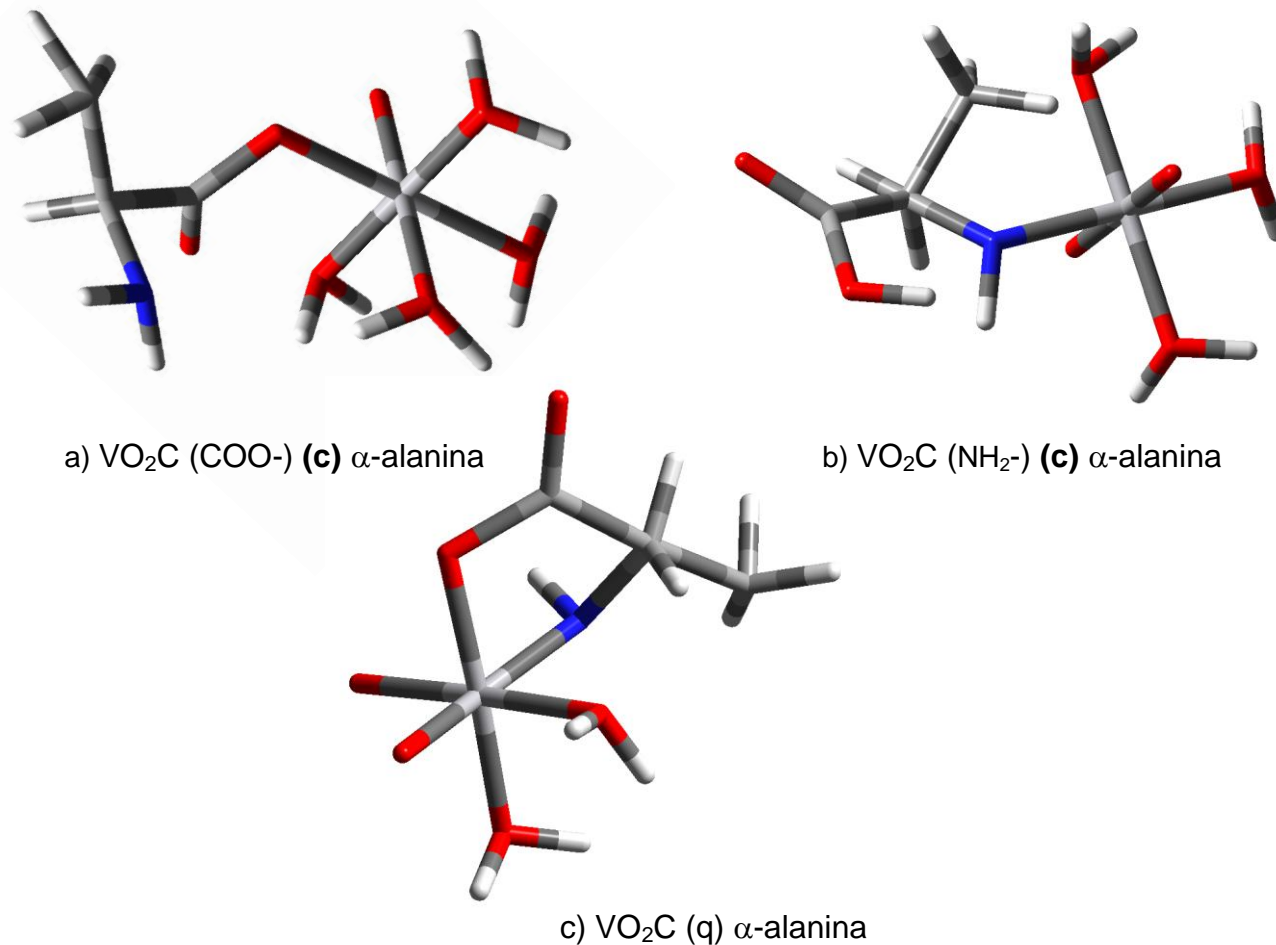


Figura 11. Estructuras de los complejos VO_2^+ - α -alanina, a) molécula de aminoácido coordinada (por el grupo COO^-) al centro metálico VO_2^+ como ligando *monodentado* (c) para la α -alanina; b) molécula de aminoácido coordinada (por el grupo NH_2^-) al centro metálico VO_2^+ como ligando *monodentado* (c) para la α -alanina y c) molécula de aminoácido coordinada al centro metálico VO_2^+ como ligando *bidentado* (q, *quelato*) para la α -alanina.²⁶

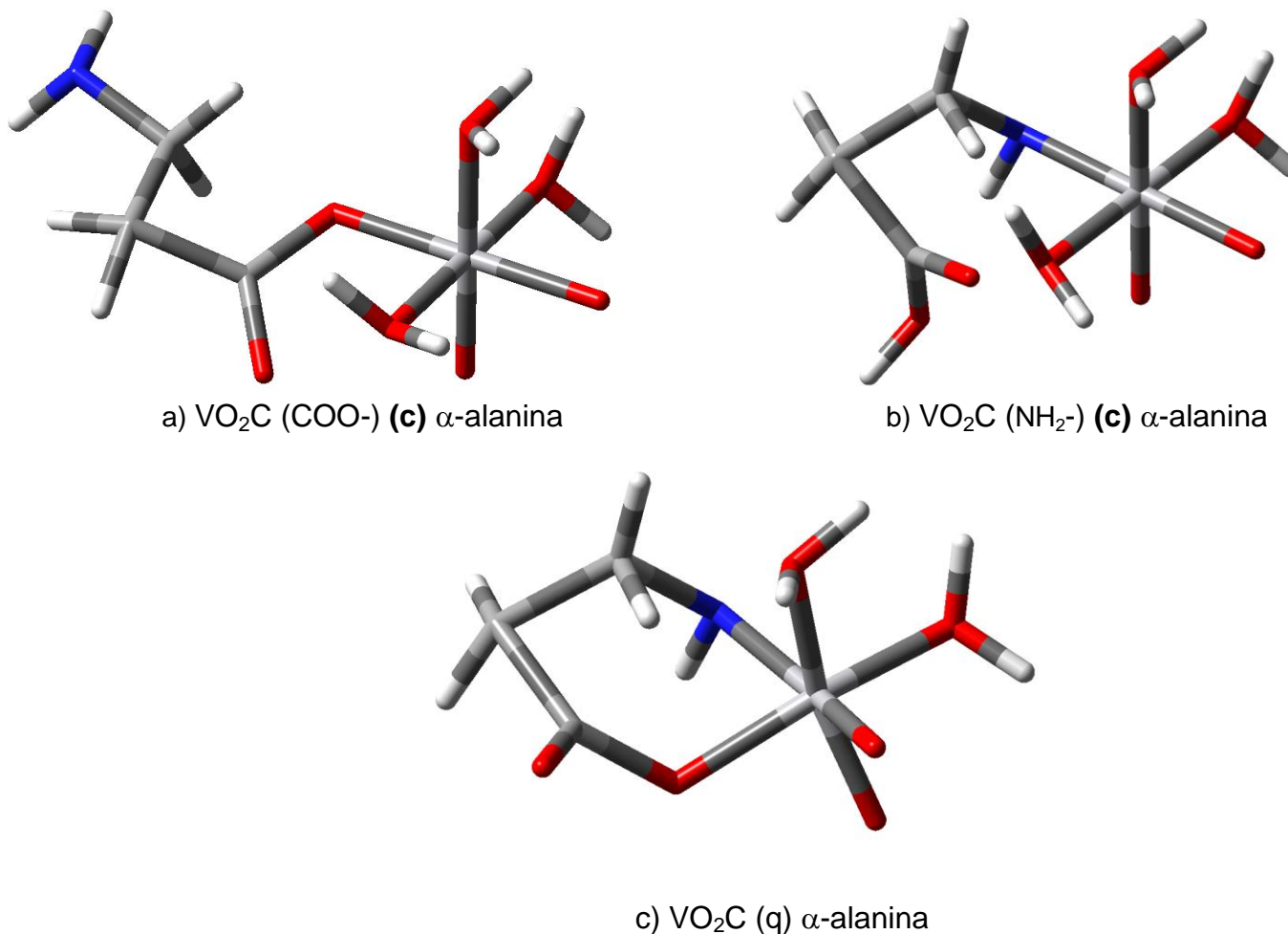


Figura 12. Estructuras de los complejos VO_2^+ - β -alanina, a) molécula de aminoácido coordinada (por el grupo COO^-) al centro metálico VO_2^+ como ligando *monodentado* (c) para la β -alanina; b) molécula de aminoácido coordinada (por el grupo NH_2^-) al centro metálico VO_2^+ como ligando *monodentado* (c) para la β -alanina y c) molécula de aminoácido coordinada al centro metálico VO_2^+ como ligando *bidentado* (q, *quelato*) para la β -alanina.²⁶

En ambos tratamientos están favorecidas las especies VO₂C de la β-alanina.

Tabla 14. Valores de la energía de formación en el vacío, ΔE y en el agua, E_{PB}, de la especie VO₂C, calculados mediante el programa de modelación molecular HyperChem, tanto como complejos VO₂C_(c, COO) y VO₂C_(c, NH₂) como en la forma de *quelato* VO₂C_(q).



n = 1, 2

especies	α-alanina		β-alanina	
	ΔE Ab initio (STO-3G) Vacío	E _{PB} (MM+, <i>periodic box</i>) 216 H ₂ O	ΔE Ab initio (STO-3G) vacío	E _{PB} (MM+, <i>periodic box</i>) 216 H ₂ O
	(kcal.mol ⁻¹)			
VO ₂ C _(c, COO) <i>estructura con el ligando unido por el grupo COO</i>	-170.66	-4018.1	-178.35	-44726.5
VO ₂ C _(c, NH₂) <i>estructura con el ligando unido por el grupo NH₂</i>	-131.54	-3964.0	-192.60	-44480.4
VO ₂ C _(q) <i>estructura con el ligando unido por ambos grupos COO⁻ y NH₂ (q ≡ quelato)</i>	-157.65	-4964.5	-164.71	-43967.8
Según datos <i>emf</i> (H) →	VO ₂ C menos estable		VO ₂ C más estable	

En la **tabla 15** se dan las distancias V – O, d_{V-OOC} y V - N, d_{V-NH₂} para las especies VO₂C_(c, COO), VO₂C_(c, COO, NH₂), VO₂C_(c, NH₂) y VO₂C_(q) simuladas en el vacío.

Tabla 15. Distancias V – O, d_{V-OOC} y V - N, d_{V-NH_2} para las especies $VO_2C_{(c, COO)}$, $VO_2C_{(c, COO, NH_2)}$, $VO_2C_{(c, NH_2)}$ y $VO_2C_{(q)}$ en el vacío.

		α -alanina		β -alanina		
		Å				
n° apéndice 1	especies	d_{V-OOC}	d_{V-NH_2}	d_{V-OOC}	d_{V-NH_2}	n° apéndice 1
4	$VO_2C_{(c, COO)}$	1.84		1.95		12
5	$VO_2C_{(c, NH_2)}$		1.91		1.94	13
6	$VO_2C_{(q)}$	1.81 <	> 2.05	1.85 <	> 1.93	14

< > \equiv quelato

Por otra parte, se observa en la **tabla 14** que el V(V) forma complejos (p, 1, 2) con la β -alanina, en contraste con α -alanina que no lo hace, lo cual puede atribuirse a la posición del grupo amino en ambos aminoácidos, **figura 13**, haciendo que en el caso de la α -alanina se presente un mayor efecto estérico, disminuyendo la posibilidad de coordinación de otra molécula de ligando y así formar especies (p, 1, 2).

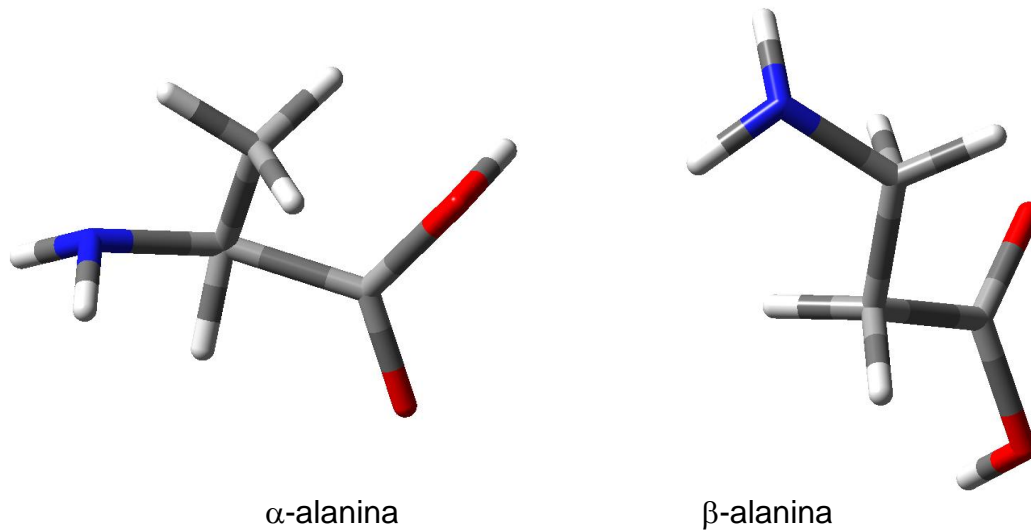
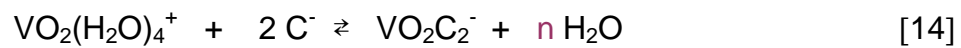


Figura 13. Esquema de la estructura de los aminoácidos α -alanina y β -alanina.²⁶

También para ambos ligandos, esto estaría de acuerdo con los valores de su energía de formación en el vacío, **tabla 13** (*columnas 2 y 4*), tanto como complejos $\text{VO}_2\text{C}_2^-(c, \text{COO}^-)$, $\text{VO}_2\text{C}_2^-(c, \text{NH}_2)$ y $\text{VO}_2\text{C}_2^-(c, \text{COO}^-, \text{NH}_2)$ como en la forma de *quelato* $\text{VO}_2\text{C}_2^-(q)$, calculados mediante HyperChem (*loc. cit.*),²⁴ según la reacción [14].



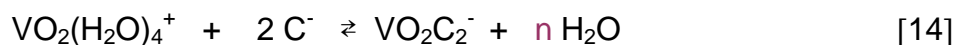
$$n = 1, 2$$

Lo mismo ocurre con los valores de su energía de formación en el agua de esta misma tabla (*columnas 3 y 5*), también calculados con HyperChem.²⁴

Tanto la simulación de las estructuras en el vacío como en el agua, se hizo de forma similar al caso de la especie VO_2C (*vide supra*).

En ambos tratamientos están desfavorecidas las especies VO_2C_2^- de la α -alanina, lo cual pudiera ser la razón por la que no se formen con este ligando complejos (p,1, 2).¹⁴

Tabla 16. Valores de la energía de formación en el vacío, ΔE y en el agua, E_{PB} , de la especie VO_2C_2^- , calculados mediante el programa de modelación molecular HyperChem, tanto como complejos $\text{VO}_2\text{C}_2^-(\text{c}, \text{COO})$, $\text{VO}_2\text{C}_2^-(\text{c}, \text{COO}, \text{NH}_2)$ y $\text{VO}_2\text{C}_2^-(\text{c}, \text{NH}_2)$, como en la forma de *quelato* $\text{VO}_2\text{C}_2^-(\text{q})$.



$$n = 1, 2$$

especies	α -alanina		β -alanina	
	ΔE Ab initio (STO-3G) vacío	E_{PB} (MM+, <i>periodic</i> <i>box</i>) 216 H_2O	ΔE Ab initio (STO-3G) vacío	E_{PB} (MM+, <i>periodic</i> <i>box</i>) 216 H_2O
	(kcal.mol ⁻¹)			
$\text{VO}_2\text{C}_2^-(\text{c}, \text{COO})$ estructura con ambos ligandos unidos por el grupo COO^-	-231.29	-3774.63	-257.08	-3956.15
$\text{VO}_2\text{C}_2^-(\text{c}, \text{NH}_2)$ estructura con ambos ligandos unidos por el grupo NH_2	-200.07	-3743.46	-176.75	-3761.90
$\text{VO}_2\text{C}_2^-(\text{c}, \text{COO}, \text{NH}_2)$ estructura con un ligando unido por el grupo COO^- y otro a través del grupo NH_2	-211.84	-3831.76	-256.61	-43315.31
$\text{VO}_2\text{C}_2^-(\text{q})$ estructura con los ligandos unido por ambos grupos COO^- y NH_2 (<i>quelato</i>)	-187.31	-3981.39	-224.75	-4380.95

En la **tabla 17** se dan las distancias V - O, d_{V-OOC} y V - N, d_{V-NH_2} para las especies $VO_2C_2^-(c, COO)$, $VO_2C_2^-(c, COO, NH_2)$, $VO_2C_2^-(c, NH_2)$ y $VO_2C_2^-(q)$ simuladas en el vacío.

Tabla 17. Distancias V - O, d_{V-OOC} y V - N, d_{V-NH_2} para las especies $VO_2C_2^-(c, COO)$, $VO_2C_2^-(c, COO, NH_2)$, $VO_2C_2^-(c, NH_2)$ y $VO_2C_2^-(q)$ simuladas en el vacío.

		α -alanina		β -alanina		
n° apéndice 1	Especies	Å				n° apéndice 1
		d_{V-OOC}	d_{NH_2}	d_{V-OOC}	d_{NH_2}	
7	$VO_2C_2^-(c, COO)$	1.84		2.29, 2.16		15
8	$VO_2C_2^-(c, NH_2)$		1.94, 1.95		6.27, 1.89	16
9	$VO_2C_2^-(c, COO, NH_2)$	1.86	2.02	1.86	1.95	17
10	$VO_2C_2^-(q)$	1.83 \subset 1.79 \subset	\supset 2.45 \supset 3.12	1.86 \subset 1.86 \subset	\supset 1.94 \supset 1.95	18
Según datos $emf(H) \rightarrow$		no forma $VO_2C_2^-$		si forma $VO_2C_2^-$		

$\subset \supset \equiv$ quelato

Finalmente, también a efectos comparativos, en la **tabla 18** se presentan los valores de las constantes de estabilidad β_{pqr} de los complejos con la misma estequiometría para los sistemas $H^+ - V(V) - \beta\text{-alanina}$ ¹⁴ y $H^+ - V(III) - \beta\text{-alanina}$. ¹⁶

Tabla 18. Constantes de estabilidad β_{pqr} de los complejos con la misma estequiometría, de los sistemas $H^+ - V(V) - \beta\text{-alanina}$ ¹⁴ y $H^+ - V(III) - \beta\text{-alanina}$. ¹⁶

Vanadio(V)	β_{pqr}	Vanadio(III)	β_{pqr}
$[HVO_2C]^+$	$10^{12.45}$	$[HVC]^{3+}$	$10^{14.72}$
VO_2C	$10^{13.7}$	$[VC]^{2+}$	$10^{11.00}$
$[VO_2C_2]^-$	$10^{23.42}$	$[VC_2]^+$	$10^{18.82}$

Se observa que los complejos (0, 1, 1) y (0, 1, 2) de vanadio(V) son más estables que los correspondientes de vanadio(III), mientras que lo contrario ocurre para los complejos ácidos (1, 1, 1).

6. CONCLUSIONES

1. Se determinaron las constantes de acidez de la β -alanina en KCl 3.0 M y a 25 °C, encontrándose los valores de: $pK_1 = 3.79$ y $pK_2 = 10.53$.
2. Se realizó el estudio del sistema $H^+ - VO_2^+ - \beta$ -alanina en KCl 3.0 M a 25 °C, hallándose las especies $[HVO_2C]^+$, VO_2C , $[(OH)VO_2C]^-$, $[V_2O_2C]^-$ y $[(OH)VO_2C_2]^{2-}$.
3. El modelo de especies del sistema $H^+ - V(V) - \beta$ -alanina es diferente al de su homólogo $H^+ - V(V) - \alpha$ -alanina, lo cual pudiera ser atribuido a un mayor efecto estérico de la cadena carbonada, que disminuye la posibilidad de coordinación de otra molécula de ligando y así formar especies (p, 1, 2).
4. Cálculos mediante el programa de modelación molecular HyperChem lo demuestran.

5. BIBLIOGRAFIA

1. F. Cotton, G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada, Ed. Limusa, México, (1975), p. 841-849.
2. D. Dyrssen y T. Sekine, *Acta Chem. Scand.*, 15, 399 (1961);
3. D. Dyrssen y T. Sekine, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 981 (1964).
4. F. Rossotti y H. Rossotti, *Acta Chem. Scand.*, 10, 957 (1956).
5. N. Ingri y F. Brito, *Acta Chem. Scand*, 13, 1971 (1959).
6. F. Brito y N. Ingri, *An. Fís. Quím.*, 56B, 165 (1960).
7. F. Brito, *An. Fís. Quím.* (Madrid), 62B, 123 (1966).
8. L. Pattersson, B. Hedman, I. Andersson y N. Ingri, *Chemica Scripta*, 22, 1254, (1983).
9. M.L. Araujo, Termoquímica de los vanadatos(V) en disolución, Tesis Doctoral, CES, Postgrado en Química, Facultad de Ciencias, UCV (1992).
10. E. J. Baran, *J. Inorg. Biochem.* 80,1 (2000)
11. L. Martínez, *Complejos de Vanadio (IV) y Aminoácidos. Sistema VO₂⁺-Acido Glutámico* (KCl 3.0 M, 25°C), TEG, CES, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (2007).
12. E. Pimentel y R. Ortiz, Tópicos de Genética, Editorial UAEM, Mexico 1^a ed., p. 237 (2006).
13. Lehninger, Bioquímica, Ediciones Omega S.A, 7° ed., Barcelona, España (1983).
14. A. Pérez, *Complejos de V(V). Sistema VO₂⁺ - α -Alanina* (KCl 3.0 M, 25 °C), TEG, Facultad de Ciencias, UCV (2007).
15. ML. Araujo, *Contribución al estudio de Complejos de Vanadio y Aminoácidos en Solución Acuosa*, Trabajo de Ascenso a Profesor-Investigador Titular, UCV (2007).

16. N. Zambrano, *Complejos de V(III) con los Aminoácidos α -Alanina, β -alanina y Acido Aspártico mediante Medidas de Fuerzas Electromotrices (KCl 3.0 M)*, TEG, CES, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (2004).
17. L. Petit y K. Owell, *Stability Constants Database*, IUPAC and Academic Software, Londres (1999).
18. K. Bukietynska, H. Podsiadly y Z. Karwecka., *J. In. Biochem.*, 94, 317 (2003).
19. L.G. Sillén, *Master Variables and Activity Scales, en Advances in Inorganic Chemistry Series*, 65(3), 45 (1967).
20. G. Biedermann y L.G. Sillén, *Arkiv. Kemi.*, 5, 425 (1952).
21. J. Matos, *Complejos de Vanadio(IV) y Aminoácidos. Sistema VO^{2+} - Valina (KCl 3.0 m, 25 °C)*, TEG, CES, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, **UCV** (2007).
22. L. G. Sillén y O. Warnquist, *Arkiv. Kemi.*, 31, 315 (1962).
23. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Áscoli, A. Mederos, P. Gili, S. Domínguez, E. China, R. Hernández-Molina, M.T. Armas y E.J. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58, 501 (2005).
24. HyperChem, Release 8.0 for Windows, HyperCube Inc., Nueva York (2006).
25. W.L. Jorgensen, J. Chandrasekar, J.D. Madura, R.W. Impey y M.L. Klein, *J. Chem.. Phys.*, 79(2), 926 (1983).
26. GussView 3.0, Gaussian INC, Carnegie Office Parck Building 6, Pittsburg PA 15106 USA (2000-2003)

APENDICE 1

Cálculo de la energía de formación en el vacío, ΔE , mediante el programa de modelación molecular HyperChem (ab initio, STO-3G), según el esquema de reacción (E1) y en el agua como disolvente (MM+, *periodic box*).



$$p = 1, 2$$

c \equiv complejo, q \equiv quelato, \rightarrow \equiv ligado a

n°	Especies	Ab initio STO-3G vacío (kcal /mol)	n	ΔE (kcal /mol) vacío	<i>periodic box</i> MM+ 18.7x18.7x18.7 Å 216 H ₂ O (kcal /mol)
1	H ₂ O	-47041.82 (1)			
2	VO ₂ (H ₂ O) ₄ ⁺	-866624.41 (1)			
3	C ⁻ (α)	-198896.03 (1)			
4	VO ₂ C (α , c, \rightarrow COO ⁻)	-1018651.28 (1)	1	-172.66 (1)	-4018.11 (1)
5	VO ₂ C (α , c, \rightarrow NH ₂)	-1018612.16 (1)	1	-133.54 (1)	-3963.97 (1)
6	VO ₂ C (α , q)	-971596.45 (1)	2	-159.65 (1)	-4964.48 (1)
7	VO ₂ C ₂ ⁻ (α , c, \rightarrow COO ⁻)	-1170566.12 (1)	2	-231.29 (1)	-3774.63 (1)
8	VO ₂ C ₂ ⁻ (α , c, \rightarrow NH ₂)	-1170534.9 (2)	2	-200.07 (1)	-3743.46 (1)
9	VO ₂ C ₂ ⁻ (α , c, \rightarrow COO ⁻ , \rightarrow NH ₂)	-1170544.67 (1)	2	-211.84 (1)	-3831.67 (1)
10	VO ₂ C ₂ ⁻ (α , q)	-1076438.50 (1)	4	-187.31 (1)	-3981.39 (1)
11	C ⁻ (β)	-198885.13 (1)			
12	VO ₂ C (β , c, \rightarrow COO ⁻)	-1018648.07 (1)	1	-178.35 (1)	-44726.47 (1)
13	VO ₂ C (β , c, \rightarrow NH ₂)	-1018662.36(1)	1	-192.60 (1)	-44480.36 (1)
14	VO ₂ C (β , q)	-971592.61 (1)	2	-164.71 (1)	-43967.81 (1)
15	VO ₂ C ₂ ⁻ (β , c, \rightarrow COO ⁻)	-1170568.11 (1)	2	-257.08 (1)	-3956.15 (1)
16	VO ₂ C ₂ ⁻ (β , c, \rightarrow NH ₂)	-1175487.78 (1)	2	-176.75 (1)	-3761.90 (1)
17	VO ₂ C ₂ ⁻ (β , c, \rightarrow COO ⁻ , \rightarrow NH ₂)	-1170567.64 (1)	2	-256.61 (1)	-43315.35 (1)
18	VO ₂ C ₂ ⁻ (β , q)	-1076452.14 (1)	4	-224.75 (1)	-43850.95 (1)

APENDICE 2

Tablas de dato para el sistema $H^+ - V(V) - \beta$ -alanina. Calculo de θ_c

Experimento 1

$H_s = -0.001239 \text{ M}$, $B_s = 0,00438 \text{ M}$, $C_s = 0.010068 \text{ M}$, $E_o = 399,19866 \text{ mV}$,

$J = 1.39282$

V (mL)	E(mV)	pH	θ_c	θ_c^*	Error
0.49	174.2	3.798	0.1755	0.2147	0.0393
0.59	177.9	3.736	0.2096	0.2259	0.0163
0.69	184.2	3.629	0.2410	0.2455	0.0045
0.89	193.6	3.471	0.3036	0.2769	-0.0267
1.09	205.8	3.264	0.3555	0.3219	-0.0335
1.19	211.9	3.161	0.3768	0.3471	-0.0298
1.38	223.3	2.968	0.4058	0.4008	-0.0051
1.48	229.0	2.872	0.4142	0.4319	0.0177
1.68	236.3	2.749	0.4400	0.4775	0.0375
1.88	243.5	2.627	0.4508	0.5299	0.0791
2.08	243.2	2.632	0.5254	0.5283	0.0029
2.48	250.7	2.505	0.5830	0.5924	0.0095

2.98	258.3	2.377	0.6421	0.6687	0.0266
3.48	263.1	2.296	0.7212	0.7236	0.0024
3.97	267.0	2.230	0.7974	0.7719	-0.0254
4.47	270.6	2.169	0.8674	0.8194	-0.0480
4.97	273.5	2.120	0.9432	0.8599	-0.0833
5.96	279.9	2.012	1.0188	0.9547	-0.0641
6.96	285.1	1.924	1.0772	1.038	-0.0391
7.96	289.6	1.849	1.1110	1.1140	0.0030
8.95	293.4	1.785	1.1250	1.1818	0.0569

Experimento 2

$H_s = -0.000624 \text{ M}$, $B_s = 0.00445 \text{ M}$, $C_s = 0.01018 \text{ M}$, $E_o = 399.74678 \text{ mV}$,

$J = 1.55764$

V (mL)	E(mV)	pH	Θ_c	θ_c^*	error
0.09	148.0	4.192	0.0654	0.1456	0.0803
0.19	154.2	4.087	0.1004	0.1623	0.0619
0.29	157.2	4.036	0.1361	0.1705	0.0344
0.49	169.2	3.834	0.2040	0.2042	0.0002
0.59	174.7	3.741	0.2372	0.2205	-0.0167
0.69	180.0	3.651	0.2697	0.2368	-0.0329
0.89	190.6	3.472	0.3315	0.2717	-0.0598
0.99	194.8	3.401	0.3620	0.2865	-0.0755
1.14	203.4	3.255	0.4008	0.3189	-0.0818
1.28	211.8	3.113	0.4298	0.3543	-0.0756
1.43	220.0	2.976	0.4548	0.3933	-0.0615
1.88	236.0	2.706	0.5228	0.4899	-0.0329
2.08	241.7	2.610	0.5434	0.5330	-0.0104
2.23	245.2	2.551	0.5592	0.5622	0.0029
2.43	249.2	2.484	0.5803	0.5984	0.0181
2.58	252.2	2.434	0.5902	0.6275	0.0373
2.78	256.1	2.368	0.5961	0.6680	0.0720

2.98	259.0	2.320	0.6111	0.7003	0.0892
3.48	262.5	2.261	0.7093	0.7425	0.0331
3.97	266.1	2.201	0.7878	0.7882	0.0005
4.47	270.3	2.131	0.8337	0.8444	0.0107
5.47	275.1	2.051	0.9976	0.9141	-0.0834
6.46	281.5	1.945	1.0296	1.0121	- 0.0174
7.46	286.0	1.871	1.0901	1.0862	0.0039
8.45	289.9	1.807	1.1290	1.1533	0.0243