

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



**ESTUDIOS DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS TERNARIOS ENTRE EL SISTEMA
VANADIO(III) – ÁCIDO DIPICOLÍNICO Y LOS AMINOÁCIDOS PROLINA, GLICINA,
 α – ALANINA Y β - ALANINA**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Br. Carmen Maria Batista Ruiz,
para optar al título de Licenciado en
Química

Caracas, Abril 2010

Dra. Mary Lorena Araujo, Profesora e Investigadora Titular del Centro de Equilibrio en Solución y Dr. Vito Lubes, Investigador Asociado del Centro de Equilibrio en Solución, de la Universidad Simón Bolívar.

CERTIFICAMOS: Que el presente Trabajo Especial de Grado, titulado

ESTUDIOS DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS TERNARIOS ENTRE EL SISTEMA VANADIO(III) – ÁCIDO DIPICOLÍNICO Y LOS AMINOÁCIDOS PROLINA, GLICINA, α – ALANINA Y β - ALANINA

que presenta la Br. **Carmen Maria Batista Ruiz**, 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 Universidad Simón Bolívar bajo nuestra dirección, durante el año 2009, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Abril de 2010

Dra. Mary Lorena Araujo (Tutor)

Dr. Vito Lubes (Tutor)

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

ESTUDIOS DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS TERNARIOS ENTRE EL SISTEMA VANADIO(III) – ÁCIDO DIPICOLÍNICO Y LOS AMINOÁCIDOS PROLINA, GLICINA, α – ALANINA Y β - ALANINA

Presentado por la Br. Carmen M. Batista R., C.I. 17423936, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento vigente de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela.

Dra. Mary Lorena Araujo (Tutor)

Dr. Vito Lubes (Tutor)

Dr. Felipe Brito (Jurado)

Dr. José Martínez (Jurado)

ÍNDICE

	pág.
SÍMBOLOS	6
RESUMEN	7
1. INTRODUCCION	9
1.1. Generalidades del vanadio	10
1.2. Química del vanadio(III)	12
1.3. Química de los ligandos	15
1.3.1. Aminoácidos	15
1.3.1.1. α y β – Alanina	17
1.3.1.2. Glicina	19
1.3.1.3. Prolina	21
1.3.2. Ácido carboxílico	22
1.3.2.1. Ácido dipicolínico	24
1.4. Complejos de Vanadio(III)	25
1.4.1. Sistema H^+ -V(III)-ácido dipicolínico	25
1.4.2. Sistema H^+ -V(III)-alanina	26
1.4.3. Sistema H^+ -V(III)-prolina y glicina	27
2. FUNDAMENTO TEORICO	28
2.1. Ley de acción de masas	29
2.2. Escala de actividades y constantes de estabilidad	29
3. OBJETIVOS	30
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	32
4.1. Reactivos, disoluciones e instrumentos de Medida	33
4.1.1. Reactivos	33
4.1.2. Disoluciones	33

4.1.3. Instrumentos de medida	34
4.2. Medidas <i>emf</i> (H)	35
4.3. Procedimiento de medida	36
4.4. Tratamiento de los datos	37
5. RESULTADOS Y DISCUSIÒN	39
5.1. Constantes de acidez de los ligandos	40
5.2. Constantes de formación de los complejos ternarios	47
5.2.1. Sistema V(III) – ácido dipicolínico – α – alanina	47
5.2.2. Sistema V(III) – ácido dipicolínico – β – alanina	51
5.2.3. Sistema V(III) – ácido dipicolínico – glicina	55
5.2.4. Sistema V(III) – ácido dipicolínico – prolina	58
6. CONCLUSIONES	62
7. RECOMENDACIONES	64
8. BIBLIOGRAFÍA	66

SÍMBOLOS

H B, C	Concentraciones totales (analíticas) de H^+ , vanadio(III), ligandos HC HC = ácido dipicolínico (H_2dipic), α -alanina (α -Ala), β -alanina (β -Ala), prolina (Pro), glicina (Gly)
<i>h, b, hc</i>	Concentraciones en equilibrio de H^+ , V^{3+} , HC ó H_2C
β_{pqr}	Constante de estabilidad de un complejo $H_pV_q(HC)_r^{p+3q-r}$, brevemente (p,q,r)
β_{Pqr}	Constante de estabilidad de un complejo $H_pV_q(C)_r^{p+3q-r}$, brevemente (P,q,r)
P	$p + r - 2q$
c_{pqr}	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r)
<i>emf(H)</i>	Medidas de fuerzas electromotrices (EV)
E	Potencial (mV), pila REF // S / EV
E_o	Potencial <i>estándar</i> (mV), pila REF // S / EV
EV	Electrodo de vidrio, pila REF // S / EV
{H}	Disolución <i>madre</i> de ácido fuerte (K, H)Cl 3.0 M
{mi}	Medio iónico KCl 3.0 M
{OH}	Disolución <i>madre</i> de base fuerte K(Cl, OH) 3.0 M
{V³⁺}	Disolución <i>madre</i> de V(III)
J	Parámetro relacionado con el potencial de difusión en la unión líquida //, pila REF // S / EV
M	moles/L
mM	milimoles/L
ns	n° de experimentos
np	n° de puntos en un experimento
nk	n° de complejos
<i>pH</i>	$-\log h$
REF	Semipila de referencia, pila REF // S / EV
S	Disolución problema en el reactor, pila REF // S / EV
T	Disolución <i>titulante</i>
U	Suma de mínimos cuadrados
θ_B	N° medio de H^+ asociados / mol de V(III)
θ_C	N° medio de H^+ asociados / mol de aminoácido.
ζ	Carga por átomo de vanadio

RESUMEN

En este trabajo se estudiaron las reacciones de formación de complejos ternarios en el sistema vanadio(III) – ácido dipicolínico y los aminoácidos prolina (pro), glicina (gly), α -alanina (α -ala) y β -alanina (β -ala), realizados mediante medidas de fuerzas electromotrices *emf*(H). Los datos fueron analizados utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP, tomando en consideración los productos de hidrólisis del ion vanadio(III), las constantes de acidez de los ligandos empleados y las constantes de formación de complejos binarios.

En el sistema V(III) – ácido dipicolínico – α -alanina el modelo que mejor ajustó los datos experimentales incluía a las especies $[V(Hdipic)(H\alpha\text{-ala})]^+$ ($\log \beta_{pqrs} = 7.1(3)$), $[V(dipic)(H\alpha\text{-ala})]^+$ ($\log \beta_{pqrs} = 6.29(6)$), $[V(dipic)(\alpha\text{-ala})]$ ($\log \beta_{pqrs} = 2.88(5)$), $[V(dipic)(\alpha\text{-ala})(OH)]^-$ ($\log \beta_{pqrs} = -3.7(1)$) y $[V(dipic)(\alpha\text{-ala})(OH)_2]^{2-}$ ($\log \beta_{pqrs} = -12.0(1)$), en el sistema V(III) – ácido dipicolínico – β -alanina se obtuvieron los complejos $[V(dipic)(H\beta\text{-ala})]^+$ ($\log \beta_{pqrs} = 7.02(6)$), $[V(dipic)(\beta\text{-ala})]$ ($\log \beta_{pqrs} = 2.83(5)$), $[V(dipic)(\beta\text{-ala})(OH)]^-$ ($\log \beta_{pqrs} = -3.85(8)$) y $[V(dipic)(\beta\text{-ala})(OH)_2]^{2-}$ ($\log \beta_{pqrs} = -11.9(2)$), mientras que en el sistema V(III) – ácido dipicolínico – glicina el modelo obtenido fue $[V(Hdipic)(Hgly)]^{2+}$ ($\log \beta_{pqrs} = 7.4(4)$), $[V(dipic)(Hgly)]^+$ ($\log \beta_{pqrs} = 6.4(1)$), $[V(dipic)(gly)]$ ($\log \beta_{pqrs} = 3.2(1)$), $[V(dipic)(gly)(OH)]^-$ ($\log \beta_{pqrs} = -3.7(2)$) y $[V(dipic)(gly)(OH)_2]^{2-}$ ($\log \beta_{pqrs} = -13.83(5)$), y finalmente en el sistema V(III) – ácido dipicolínico – prolina se obtuvieron las especies $[V(Hdipic)(Hpro)]^{2+}$ ($\log \beta_{pqrs} = 7.9(1)$), $[V(dipic)(Hpro)]^+$ ($\log \beta_{pqrs} = 5.92(7)$), $[V(dipic)(pro)]$ ($\log \beta_{pqrs} = 1.98(9)$) y $[V(dipic)(pro)(OH)]^-$ ($\log \beta_{pqrs} = -5.1(2)$).

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades del vanadio

El vanadio, es el elemento 23 de la tabla periódica y tiene un peso atómico de 50.94. Está presente en la naturaleza en una proporción aproximada del 0,02%. Se encuentra ampliamente distribuido, pero existen algunos depósitos ricos. Está presente en minerales tales como la patronita, la vanadita ($\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$) y la carnosita ($\text{K}(\text{UO}_2)\text{VO}_4 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$). El vanadio también está muy difundido en ciertos petróleos, especialmente los de Venezuela.¹

Es un metal de aspecto plateado con brillo azulado, que en su estado puro es muy dúctil. Posee una densidad relativa de 5,6 y funde a 1715 °C (a una presión de 1 atmósfera) con un punto de ebullición de 3.407 °C (1 atm), pero la adición de pequeñas cantidades de carbón (intersticial) aumenta el punto de fusión en forma muy marcada; el vanadio con 10% de carbón funde a ≈ 2700 °C. No se oxida al aire, ni es atacado por el agua. Calentando al aire o mejor en atmósfera de oxígeno, origina sucesivamente una serie de óxidos de distintos colores: forma V_2O ó VO , pardos; luego V_2O_3 , negro; continuado por V_2O_4 , azul, y terminando en V_2O_5 , rojizo. Puede haber mezclas de dichos óxidos con coloraciones diferentes a las antes descritas.²

La química del vanadio es muy compleja, sus principales estados de oxidación en disolución acuosa son: +5, +4, +3, +2. Siendo los estados de oxidación +5 y +4 los más estables al aire. Las disoluciones acuosas de V(III) tienden a oxidarse y formar V(IV/V) a pH ácidos, mientras que el V(II), es tan inestable que reacciona con el agua.³

El creciente interés hacia el estudio de los compuestos de vanadio, se debe a la actividad insulino-mimética de este elemento.^{4,5,6}

El vanadio es un elemento que se encuentra en trazas en los seres vivos, que puede ser beneficioso y posiblemente esencial en los humanos.⁸ Es indispensable para

la vida de algunos organismos.⁹⁻¹⁸ En general los iones metálicos, así como los iones de vanadio, pueden desempeñar un papel muy importante como cofactores para las proteínas, el ADN, el ARN, etc.

El papel estructural a menudo es manifestado por el mantenimiento de varias estructuras biológicas,⁷ mientras que un papel funcional es proporcionar la reactividad clave a un centro de reacción para una proteína. Los iones de vanadio tienen muchos papeles estructurales reflejados por su analogía estructural y electrónica con el fósforo.

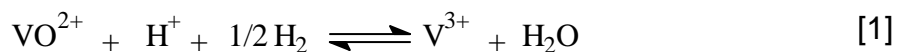
1.2. Química del Vanadio (III)

Hace años, Henze descubrió que ciertas *ascidias* acumulan V(III) en sus células sanguíneas.²⁰ La *ascidia gemmata* contiene una concentración tan alta como 0,35 M de vanadio en las células de la sangre, lo cual corresponde 10^7 veces la concentración de vanadio en el agua del mar.

El gusano ventilador de la clase *polychaeta* contiene altos niveles de vanadio, al igual que el hongo *gemus amavadina*.²⁰ Esta acumulación del vanadio en estos organismos motivó a químicos bioinorgánicos y biólogos al estudio de estos animales; han investigado la forma y el almacenamiento del vanadio en esos organismos y sus propiedades redox, para tratar de entender las posibles propiedades bioquímicas de este elemento.²¹

El vanadio (III) es el menor estado de oxidación del vanadio, que puede ser relativamente estable en soluciones acuosas. El óxido de vanadio(III) es una sustancia refractaria de color negro que se obtiene por reducción del V_2O_5 con hidrógeno o monóxido de carbono. Tiene la estructura del corindón, pero es difícil obtenerlo puro, ya que tiene marcada tendencia a volverse deficiente de oxígeno sin cambios en la estructura. El V_2O_3 es enteramente básico y se disuelve en ácidos para dar soluciones del ion acuoso V(III) o sus complejos.¹

El ion acuoso $[V(H_2O)_6]^{3+}$ puede ser obtenido disolviendo V_2O_3 en ácido o por reducción electrolítica de soluciones de vanadio(IV) o vanadio(V). El potencial normal del sistema V(IV)/VIII) es $E_o = 366 \text{ mV}$ (KCl 3.0 M, 25 °C),¹⁹ lo cual asegura una completa reducción, por ejemplo, del ion VO^{2+} a V^{3+} , según la reacción [1].



De estas disoluciones se obtiene por adición de OH^- , el hidróxido $\text{V}(\text{OH})_3$ que se oxida fácilmente al aire. ¹

El ion acuoso es de color azul verdoso y exhibe bandas de absorción características en la región visible a 400 nm ($\epsilon = 9,3$) y 595 nm ($\epsilon = 6,0$), **figura 1**, estos máximos han sido atribuidos a las transiciones ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ y ${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$. ^{22,23}

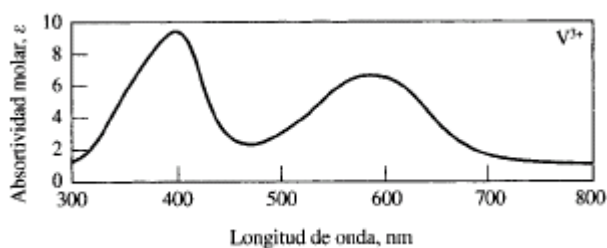


Figura 1. Bandas de absorción del vanadio(III).¹

Los iones $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y $[\text{V}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, existen sólo en soluciones fuertemente ácidas $\text{pH} < 1$ y a pH (1.0 – 3.5) respectivamente. Con el incremento del pH de la solución ($1.0 < \text{pH} < 3,5$), el V(III) se dimeriza en la forma $[\text{V}_2(\mu\text{-O})(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$. Este dímero muestra una banda de absorción en 430 nm ($\epsilon = 3000 \pm 50 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). El dímero en soluciones acuosas favorece la forma de coordinación o bis(μ -oxo) sobre la forma bis(μ -hidroxo). La formación del trímero $[\text{V}_3(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{10}]^+$ y el tetrámero $[\text{V}_4(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ han sido propuestos a $\text{pH} > 5$, pero hasta ahora no han sido aceptadas del todo. La caracterización del estado sólido del $[\text{V}_3(\mu\text{-O})]^{6+}$ y del $[\text{V}_4(\mu\text{-O})_2]^{8+}$ hace pensar la posible existencia del trímero y tetrámero en solución.

La mayoría de los resultados de la bibliografía coinciden en que a $\text{pH} \leq 2.5$ existen exclusivamente los complejos $[\text{VOH}^{2+}]$ y $[\text{V}_2(\text{OH})_2]^{4+}$. Sin embargo, a pH superiores está en duda cuales son las especies predominantes, es decir, $[\text{V}(\text{OH})_2]^+$,⁷

$[V_2(OH)_3^{3+}]$,^{20,19,24} $[V(OH)_2^+]$, $[V_3(OH)_8^+]$ y $[V_4(OH)_{12}]$,²⁵ $[V(OH)_2^+]$ y $[V_3(OH)_8^+]$ ¹⁵ o bien, algún otro conjunto.

El V(III) forma unos cuantos iones complejos, en su mayoría octaédricos, por ejemplo, $[Vox]^{3-}$, $[V(NCS)_6]^{3-}$, $V[S_2P(OEt)_2]_3$, $[V(CN)_6]^{3-}$, $[V(NCS)_6]^{3-}$, $[VF_6]^{3-}$, $[V(C_3H_2O_4)_3]^{3-}$, entre otros.^{1,5}

Los complejos mononucleares de V(III) presentan una coordinación seis, con geometría octaédrica o pseudo octaédrica, son axialmente simétricos y no se hidrolizan, sin embargo tienen una alta tendencia a oxidarse a $pH > 3$.²⁷

1.3. Química de los ligandos

1.3.1. Aminoácidos

Se define como aminoácido a cualquier molécula que contiene un grupo amino y un grupo ácido; sin embargo, este término casi siempre se utiliza para designar un α -aminoácido.²⁸ Los aminoácidos constituyen el alfabeto de la estructura proteica, y determinan muchas propiedades importantes de las proteínas. La estructura general de un aminoácido puede apreciarse en la **figura 2**.

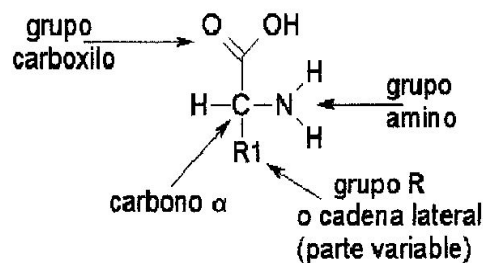


Figura 2. Estructura general de los aminoácidos.²⁹

Hay 20 aminoácidos estándar hallados en prácticamente todas las proteínas que difieren unos de los otros en la estructura de las cadenas laterales enlazadas a los átomos de carbono α . Todos los aminoácidos estándar son L-aminoácidos.²⁸

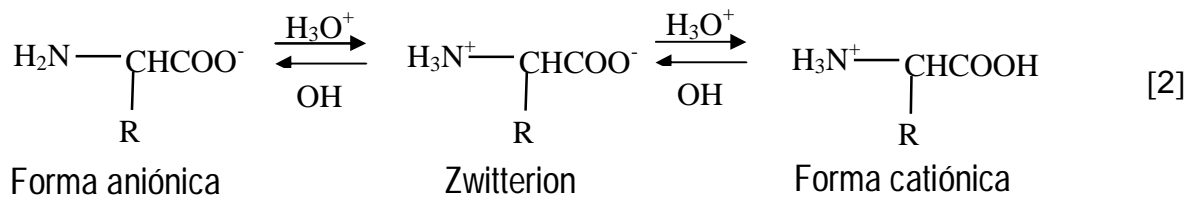
Generalmente los aminoácidos se clasifican dependiendo de la polaridad de sus grupos R. Existen cuatro clases principales:

1. Aminoácidos con grupos R no polares o hidrófobos: esta familia contiene cinco aminoácidos con grupos R que son hidrocarburos alifáticos (alanina, leucina, isoleucina, valina y prolina), dos con anillos aromáticos (fenilalanina y triptófano)

y uno que contiene azufre (metionina). Como grupo, estos aminoácidos son menos solubles en el agua que los aminoácidos con grupos R polares. El miembro menos hidrófobo de esta clase es la alanina, la cual se halla casi en la línea fronteriza entre los aminoácidos no polares y los que poseen grupos R polares. La prolina se diferencia de todos los demás aminoácidos corrientes en que es en realidad un α -iminoácido.²⁹

2. Aminoácidos con grupos R polares sin carga: estos aminoácidos son relativamente más solubles en el agua que los aminoácidos con grupos R no polares. Sus grupos R contienen grupos funcionales polares neutros, que pueden establecer enlaces de hidrógeno con el agua. La polaridad de la serina, la treonina y la tirosina se debe a su grupo hidroxilo; la asparagina y la glutamina a sus grupos amídicos y la de la cisteína a la presencia del grupo sulfhidrilo. La cisteína y la tirosina poseen las funciones más polares de esta clase de aminoácidos; a saber, los grupos tiol e hidróxilo fenólico respectivamente.²⁹
3. Aminoácidos con grupos R cargados positivamente: los aminoácidos básicos, en los que los grupo R poseen carga positiva neta a pH 7, poseen todos seis átomos de carbono. Estos son la lisina, que contiene un segundo grupo amino en la posición 3 de la cadena alifática, la arginina que tiene un grupo guanidino cargado positivamente y la histidina, que contiene la función imidazolio, débilmente básica.²⁹
4. Aminoácidos con grupos R cargados negativamente: los dos miembros de esta clase son los ácidos aspártico y glutámico, cada uno de los cuales posee un segundo grupo carboxílico que se halla completamente ionizado y por tanto, cargado negativamente a pH 6-7.²⁹

Los aminoácidos cristalizados poseen puntos de fusión relativamente altos. Son mucho más solubles en agua que en los disolventes menos polares y tienen momentos dipolares mucho más grandes que las aminas o los ácidos por separado. Poseen una carga positiva en soluciones ácidas y carga negativa en soluciones básicas. Hay un *pH* intermedio donde las dos formas del aminoácido se encuentran en la misma proporción, como el zwitterión dipolar con una carga neta cero, a este pH se le denomina punto isoeléctrico [2].^{30,31}



1.3.1.1. α y β -Alanina

La α -alanina es uno de los aminoácidos no esenciales, ya que es sintetizado en el organismo e interviene en el metabolismo de la glucosa; se puede clasificar como un aminoácido neutro y fuertemente hidrofóbico.

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

La alanina participa en un ciclo conocido como ciclo glucosa – alanina, en el cual se transforma en glucosa, a través de un proceso de glucogénesis, una vez que entra al hígado. Esto ocurre luego de un proceso de ayuno, donde el músculo libera aminoácidos que son transportados por el torrente sanguíneo. Parte de la glucosa

consumida por el músculo vuelve al hígado y se transforma de nuevo en alanina; completando así el ciclo.³²

La α -alanina, **figura 3**, en nuestro cuerpo puede inhibir o reducir la neurotransmisión en el cerebro. Ha mostrado ser capaz de estimular la producción de anticuerpos y puede ayudar a estabilizar el nivel de glucosa en sangre en personas con hipoglucemia. Se halla presente también en el fluido prostático y puede jugar un papel importante en la salud de la próstata.³³

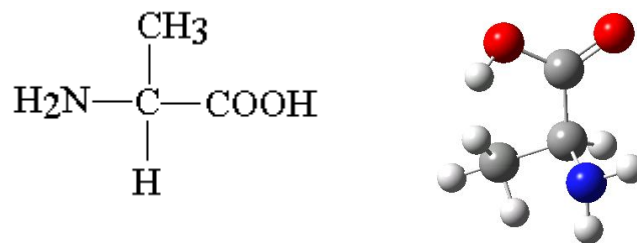


Figura 3. Estructura del aminoácido α – alanina.³²

La β -alanina, **figura 4**, se caracteriza por poseer el grupo amino en el carbono beta de la cadena que posee la función ácido carboxílico. Este aminoácido es el precursor de la vitamina B5 y se ha demostrado que reduce los efectos del colesterol en las ratas, además, actúa como vasodilatador periférico.³²

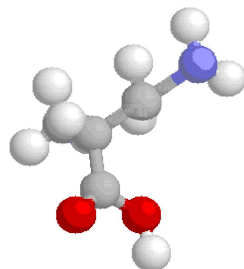
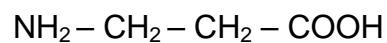


Figura 4. Estructura del aminoácido β -alanina.

En la **tabla 1** se presentan los valores de pK_a reportados en la bibliografía, obtenidos por medio de medidas de $emf(H)$ en KCl 0.5 M y 3.0 M como medios iónicos a 25 °C.

Tabla 1. pK_a de la α -alanina y β -alanina en KCl 0.5 M y 3.0 M a 25 °C.

Aminoácido	medio iónico / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref
α -alanina	KCl 0.5 M / 25	-	9.82	34
"	KCl 3.0 M / 25	2.62	10.11	35
"	KCl 3.0 M / 25	2.79	9.87	36
β -alanina	KCl 3.0 M / 25	3.93	10.41	36

1.3.1.2. Glicina

La glicina ($C_2H_5O_2H$, ácido 2-aminoetanoico), es el aminoácido más simple, **figura 5**. El zwitterion de este aminoácido está favorecido energéticamente, tanto en disolución como en estado sólido, por lo que generalmente se le encuentra bajo esta forma.³²

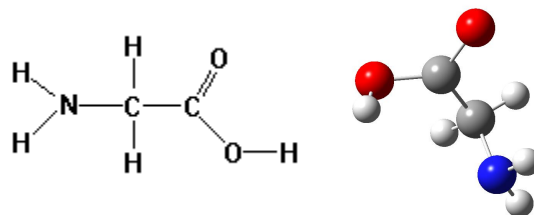


Figura 5. Estructura del aminoácido glicina.³²

La glicina puede existir en tres formas diferentes, dependiendo del pH de la solución, estas formas son: la cationica $[H_2C]^+$, la zwitterionica $[HC]^\pm$ y la forma anionica

C⁻. En disoluciones acuosas la glicina está estabilizada a través de puentes de hidrogeno con las moléculas de agua.

Puede actuar como un ligando bidentado para coordinarse con iones metálicos a través del grupo amino y el grupo carboxilato, formando así complejos estables o bien, como un ligando monodentado a través del grupo carboxilato (con el grupo amino protonado). A altos valores de pH, especialmente si no hay suficiente exceso de ligando, se forman también hidroxocomplejos.²⁹

En la **tabla 2** se presentan valores de pK_a obtenidos por medio de medidas de $emf(H)$ en condiciones similares a las establecidas para la realización del presente trabajo.²⁸

Tabla 2. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H⁺-glicina.³²

Medio / M	°C	pK_{a1} H ₂ C ⁺ - HC	pK_{a2} HC - C ⁻	referencias
KCl 1.5	25	2.48	9.62	37
KCl 0.1	25	-	9.68	38
KCl 0.20	25	2.34	9.57	39
KCl (I = 0)	25	2.358	9.818	40
KCl 0.1	25	2.36	9.58	41
KCl 3.0	25	-	9.81	42
KCl 0.50	25	2.46	9.70	43
KCl 1.0	25	-	9.67	44
KCl 1.0	25	2.48	9.67	45
KCl 0.2	25	2.36	9.55	46

KCl 0.2	25	2.36	9.55	47
KCl 0.05	25	2.33	9.61	48
KCl 1.0	25	2.43	9.684	49
KCl 0.2	40	2.40	9.34	50
KCl 0.65	25	2.46	9.70	51
KCl 3.0	25	2.750	10.100	52

1.3.1.3. Prolina

La prolina se diferencia de los otros aminoácidos comunes en que posee un grupo amino secundario.¹³

Este aminoácido tiene una cadena lateral de naturaleza alifática, esta cadena está unida tanto al nitrógeno como al carbono alfa. La estructura cíclica resultante, **figura 6**, influye notablemente en la arquitectura de las proteínas.⁵³

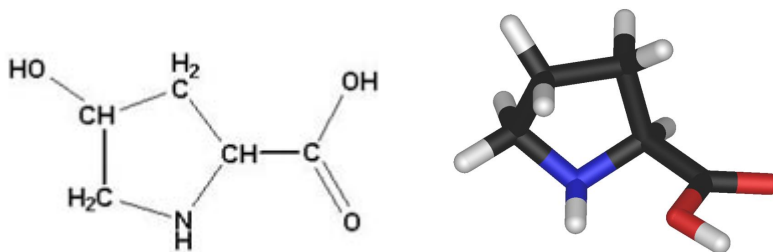


Figura 6. Estructura del aminoácido prolina.⁵³

La prolina contiene un grupo amino secundario en vez de primario; en rigor, es un iminoácido.²⁹

Se sintetiza a partir del ácido glutámico por inversión de la ruta metabólica. Los restos de hidroxiprolina, presentes en el colágeno y en algunas otras proteínas fibrosas, se forman a partir de determinados restos de prolina de esas proteínas por la acción de la prolin-hidroxilasa.⁵³

Esta oxigenasa de función mixta utiliza el α -oxoglutarato como correductor y el oxígeno como aceptor electrónico. En la reacción se requieren Fe^{3+} y ácido ascórbico como cofactores. Sin embargo, la prolin-hidroxilasa no transforma la prolina libre en hidroxiprolina.⁵³

En la **tabla 3** se presentan valores de pK_a de la prolina, obtenidos por medio de medidas de $emf(H)$ en condiciones similares a las establecidas para la realización del presente trabajo.³⁴

Tabla 3. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ -prolina.³⁴

Medio / M	°C	pK_{a1} $\text{H}_2\text{C}^+ - \text{HC}$	pK_{a2} $\text{HC} - \text{C}^-$	referencias
KCl 0.1	25	-	10.58	55
KCl 0.1	25	-	10.62	56
KCl 0.10	20	-	10.48	57
KCl 0.1	20	-	10.63	58
KCl 1.0	20	-	10.52	59

1.3.2. Ácido carboxílico

Los ácidos carboxílicos constituyen un grupo de compuestos que se caracterizan por poseer un grupo funcional llamado grupo carboxilo o grupo carboxi ($-\text{COOH}$), donde

coinciden sobre el mismo carbono un grupo hidroxilo (-OH) y carbonilo (C=O). Se puede representar como COOH ó CO₂H.²⁸

De acuerdo al número de carbonos que contenga el ácido alifático, se distinguen como ácidos de cadena corta, media y larga.

Estos compuestos se pueden disociar en agua para dar lugar a un protón y a un ion carboxilato. En los ácidos carboxílicos más simples, los valores de pKa están alrededor de cinco. La acidez se debe a la deslocalización de la carga que permite que el ion carboxilato sea estable.²⁸

Además de los ácidos carboxílicos monopróticos, existen también aquellos que poseen dos grupos carboxílicos; estas especies se denominan ácidos dicarboxílicos o diácidos.²⁸

Los diácidos poseen dos constantes de disociación: pK_1 para la primera disociación y pK_2 para la segunda, que da lugar a un dianion. El segundo grupo carboxílico siempre tiene menos carácter ácido que el primero, ya que se necesita una energía adicional para obtener una segunda carga negativa próxima a la primera.²⁸

Los sustituyentes adicionales, provocan que el ácido carboxílico tienda a mostrar propiedades químicas únicas. Un sustituyente atractor de electrones estabiliza la base conjugada del ácido, con lo cual su valor de Ka aumenta con respecto al ácido carente del grupo funcional.²⁸

1.3.2.1. Ácido dipicolínico

El ácido dipicolínico o bien conocido como ácido piridin-2,6-dicarboxílico, **figura 7**, es un compuesto químico que forma parte entre el 5 % al 15 % del peso seco de esporas bacteriales.

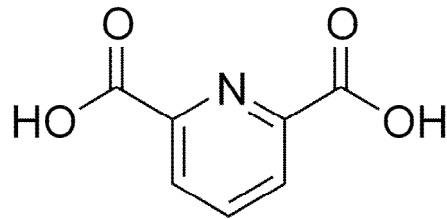


Figura 7. Estructura básica del ácido dipicolínico.

Los ácidos piridincarboxílicos y sus derivados están presentes en muchos productos naturales. Son de especial interés debido a la amplia variedad de propiedades fisiológicas exhibidas por los compuestos naturales y también muchos derivados sintéticos.⁴

El ácido dipicolínico (H_2dipic) es capaz de formar complejos quelatos estables con varios iones metálicos y puede exhibir diversos modos de coordinación tales como bidentado, tridentado, meridiano ó puente. Puede estabilizar estados inusuales de oxidación y ha demostrado ser útil en química analítica, en la inhibición de la corrosión y en la descontaminación de reactores nucleares.⁴

En la **tabla 4** se presentan valores de pK_a del ácido dipicolínico, obtenidos por medio de medidas de $emf(H)$ en condiciones similares a las establecidas para la realización del presente trabajo.³⁴

Tabla 4. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ -dipicolínico.³⁴

Medio iónico / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	ref
KCl 1.0 M / 25	-	4.424	59
KCl 0.1 M / 30	2.16	4.76	60
NaClO ₄ 0.5M / 25	2.18	0.49	61
KCl 3.0 M / 25	2.57	4.68	4

1.4. Complejos de vanadio(III)

1.4.1. Sistema H^+ -V(III)-ácido dipicolínico

En el año 2004, Lubes⁶³ estudió el sistema H^+ -V(III)-ácido dipicolínico, utilizando medidas de emf(H) y UV-Vis en KCl 3.0M a 25 °C, reportando la formación de los complejos VC^+ , $V(OH)C$, $V(OH)_2C^-$, $V(HC)(C)$, VC_2^- , **tabla 5**.

Equilibrios	Log β_{pqr}
$V^{3+} + H_2L \rightleftharpoons VL^+ + 2H^+$	1.16(2)
$H_2O + V^{3+} + H_2L \rightleftharpoons V(OH)L + 3H^+$	-3.38(3)
$2H_2O + V^{3+} + H_2L \rightleftharpoons V(OH)_2L^- + 4H^+$	-10.36(2)
$V^{3+} + 2H_2L \rightleftharpoons V(HL)(L) + 3H^+$	1.85(3)
$V^{3+} + 2H_2L \rightleftharpoons VL_2^- + 4H^+$	-0.96(2)
Dispersión $\sigma(Z_B)$	0.023
Concentración C (mmol-dm ⁻³)	3.57–7.25
Concentración B (mmol-dm ⁻³)	2.40-3.61
pH	1.4–7.1

Tabla 5. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ -V(III)-dipicolínico.³⁴

Lubes concluyó que los complejos V(III)- ácido dipicolínico son más estables que sus homólogos con ácido picolínico, lo cual indica que el ligando ácido dipicolínico se coordina al vanadio por el nitrógeno de la piridina y los dos oxígenos de los grupos carboxílicos, actuando como un ligando tridentado.

1.4.2. Sistema H⁺-V(III)-alanina

En el año 2002, Krystyna Bukietynska y col.⁶⁴ estudiaron los complejos de vanadio(III) con *L*-alanina y *L*-ácido aspártico, empleando medidas de *emf*(H), UV-Vis y dicroísmo circular, en NaCl 1.0 M a 25 °C. En la **tabla 6** se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 6. Valores de Log β_{pqr} obtenidos para el sistema H⁺-V(III)-alanina, obtenidos por Bukietynska, en NaCl 1.0M a 25 °C.⁶⁴

Especies	Log β_{pqr}
HVC ³⁺	12.08(1 ₁)
H ₂ VC 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)

De estos resultados se pudo concluir que los complejos mononucleares formados entre el V(III) y la alanina, están coordinados a través de los grupos carboxílicos y se

forman en solución a pH mayores a 4 para todas las relaciones ligando metal $R =$ ligando/metál, fueron empleadas altas relaciones R .

N. Zambrano ⁶⁵ 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 R . La **tabla 7** reúne los resultados obtenidos.

Se observa que los modelos obtenidos por ambos autores difieren entre sí.

Tabla 7. Valores de las constantes de formación $\log \beta_{pqr}$ del sistema H^+ -V(III)- α -alanina y H^+ -V(III)- β -alanina obtenidas por Zambrano, en KCl 3,0M a 25 °C.⁶⁵

Reacción	Forma abreviada del complejo (p,q,r)	Log β_{pqr}	Log β_{pqr}
$V^{3+} + HC \rightleftharpoons VHC^{3+}$	(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)

1.4.3. Sistemas H^+ -V(III)-prolina y H^+ -V(III)-glicina

Después de una exhaustiva búsqueda bibliográfica en todas las fuentes accesibles, no se encontraron trabajos previos de estos aminoácidos con el ion vanadio(III).

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Ley de acción de masas

La interacción de varios reactantes H, B y C para formar uno o varios complejos de forma $H_pB_qC_r$, brevemente (p, q, r), según la reacción de equilibrio [3], en disolución acuosa, se cuantifica a través de la ley de acción de masas (LAM) [4], donde h , b , c son las concentraciones en equilibrio de los reactivos H, B, C y c_{pqr} , β_{pqr} y ϕ_{pqr} representan la concentración, la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p, q, r), respectivamente.



$$c_{pqr} = \Phi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [4]$$

2.2. Escala de actividades y constantes de estabilidad

Experimentalmente se ha determinado que en disoluciones concentradas de una sal inerte (NaClO_4 3.0 M, KCl 3.0 M) los coeficientes de actividad de los reactivos y complejos permanecen constantes, siempre que sus concentraciones se mantengan a un nivel inferior al 20 % de la concentración de los iones del medio *iónico*.⁶⁵ Esto conlleva al uso de concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas como la LAM, debido a esta forma más simple de las ecuaciones que describen el comportamiento de los equilibrios de formación de complejos, el método del *medio iónico inerte* se utiliza regularmente. De tal manera que, de forma similar al caso tradicional de la *escala de actividad del agua* como disolvente, donde se supone que los coeficientes de actividad se aproximan a la unidad conforme la composición de la disolución se acerca a la del agua pura, se pueden definir nuevas escalas, denominadas *escalas de actividad del medio iónico*, donde se considera que los coeficientes de actividad también se aproximan a uno, conforme la composición de la disolución se acerca a la del disolvente y así se tiene que en la ley de acción de masas [4], $\Phi_{pqr} = 1$.⁶⁶

3. OBJETIVOS

Determinar mediante medidas de $emf(H)$, las constantes de formación de los complejos ternarios del sistema V(III)-ácido dipicolínico con los aminoácidos (prolina, glicina, α -alanina y β -alanina) en KCl 3,0 M a 25 °C.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos, disoluciones e instrumentos de medida

Se utilizaron los siguientes reactivos e instrumentos de medida.

4.1.1. Reactivos

- ✓ HCl, KOH ampollas Fixanal Riedel de – Haën 100 mM
- ✓ KCl Riedel de – Haën
- ✓ α -alanina, β -alanina, prolina, glicina y ácido dipicolínico Merck
- ✓ VCl_3 p.a. Merck
- ✓ N_2 libre de O_2 y CO_2
- ✓ Agua tridestilada
- ✓ $KHC_8H_4O_4$

4.1.2. Disoluciones

{mi} \equiv disolución de medio iónico 3.0 M. Se preparó por pesada de KCl seco, y se aforó en atmósfera de N_2 .

{H} \equiv disolución de (K, H)Cl 3.0 M, H_0 M en H^+ , igualmente por pesada de KCl y luego se agregó una ampolla de HCl, se aforó en atmósfera de N_2 y se normalizó vs. $KHCO_3$ recristalizado y seco.

{OH} \equiv disolución de K(OH,Cl) 3.0 M, A_0 M en OH^- , igualmente por pesada de KCl y después se agregó la ampolla de KOH, se aforó en atmósfera de N_2 y se normalizó vs. la disolución **{H}**.

{V³⁺} \equiv disolución de V(III) 3.0 mM preparada a partir del producto comercial VCl_3 .

Se prepararon soluciones madres de los ligandos con una concentración de 62.5 mM, que contenía KCl 3.0 M.

4.1.3. Instrumentos de medida

- (a) Vaso de reacción (100 mL) Metrohm EA 876-20
- (b) *pH*-metro Radiometer PHM 240
- (c) Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer PH C2401-8
- (d) Espectrofotómetro Thechcomp 8500
- (e) Bomba peristáltica Pharmacia Fine Chemicals Pump P-3
- (f) Termostato CES-227
- (g) Frascos lavadores de N₂
- (h) Material de volumétrico calibrado

El vaso de reacción de paredes dobles es de vidrio pirex de unos 100mL y es termostatizado a 25,00 °C. Está provisto de una tapa con varias bocas disponibles para el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y la salida de gas inerte, según el esquema de la **figura 8**.^{68,69}

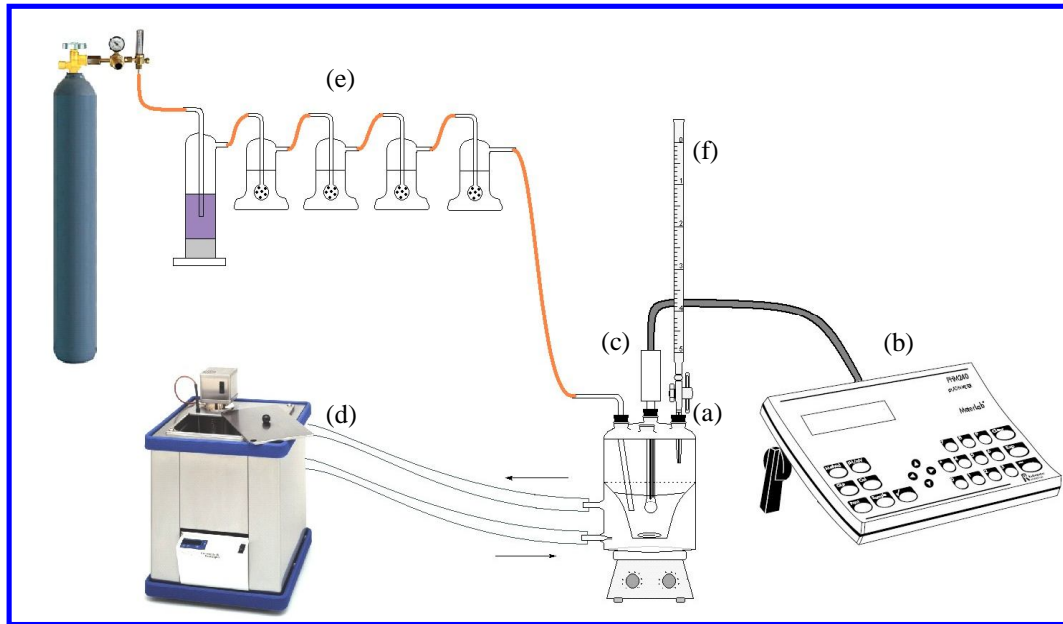


Figura 8. Esquema del sistema de medidas de $emf(H)$. (a) vaso de reacción (100 mL) Metrohm EA 876-20, (b) pH-metro, (c) pila [5], (d) termostato de agua, (e) frascos lavadores, paso de gas N_2 , (f) bureta.⁶⁷

4.2. Medidas de $emf(H)$

La medida de $emf(H)$ es el método más conveniente para la determinación de constantes de estabilidad debido a que permitió 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 [5], 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 [5] viene dado por la ecuación [6], siendo E_0 el potencial normal y J, una constante relacionada con el potencial de la unión líquida //.

$$E = E_0 + J h + 59.16 \log h \quad [6]$$

Ahora bien, en disoluciones que sólo contengan ácido o base fuerte, se cumple el balance de H^+ [7].⁷⁰

$$h = H + K_w h^{-1} \quad [7]$$

A $pH < 7$ se tiene que $h = H$ y la ecuación [6] se transforma en la [8].

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

En consecuencia, se comprobó el funcionamiento correcto de la pila [5], valorando una alícuota de la solución {H} por adiciones sucesivas de la disolución {OH}, hasta alcanzar el punto de equivalencia.⁷¹

4.3. Procedimiento de medida

Las medidas se realizaron valorando la disolución S contenida en el vaso de reacción, con alícuotas sucesivas de una solución T, añadida desde una bureta.

La disolución del reactor se mantuvo agitada magnéticamente bajo atmósfera de N_2 , libre de CO_2 y O_2 , burbujeando el gas a través de una serie de frascos lavadores que contenían disoluciones de V(III) en medio ácido y en presencia de Zn(Hg), HCl 0.1 M, KOH 0.1 M y KCl 3.0 M, con el fin de eliminar O_2 , impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico, respectivamente. Tanto el equipo, como el operador se mantuvieron en un ambiente termostatzado 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_o y J de la pila [5]. Después de terminar de la etapa 1, se colocó en el vaso de reacción, alícuotas de las disoluciones $\{V^{3+}\}$, de los ligandos y una cantidad pesada del ácido picolínico y se continuó valorando en algunas ocasiones con las disoluciones $\{H^+\}$ u $\{OH^-\}$.

Se utilizaron varias relaciones $R = (\text{ácido}/\text{metal}/\text{aminoácido})$, 1:1:1, 2: 1:1 y 1:1:2.

4.4. Tratamiento de los datos

Los datos experimentales $[H, B, C, E_o, J, (v, E)_{np}]_{ns}$ ($ns = n^\circ$ de experimentos, $np = n^\circ$ de puntos en cada experimento) fueron tratados utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.⁷¹

Para la *etapa 1* se minimizó la función [9] para obtener así los valores definitivos de E_o y J de la pila [5].

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad [9]$$

Los datos de la etapa 2 se analizaron minimizando las funciones [10] y [11],

$$U_1 = \sum (Z_B - Z_B^*)^2 \quad [10]$$

$$U_2 = \sum (Z_C - Z_C^*)^2 \quad [11]$$

donde Z_B y Z_C representan el n^0 medio de iones H^+ disociados por mol de metal y ligando, respectivamente y Z^*_B , Z^*_C los correspondientes valores calculados, de acuerdo al modelo $(p, q, r, s)_{nk}$ de nk especies más probable.

Puesto que la suma de mínimos cuadrados [12] se puede considerar una función [12] de las constantes de estabilidad β_{pqr} y de los posibles errores

$$U = U ((\beta_{pqr})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [12]$$

sistemáticos cometidos en la determinación de los parámetros E_0 y J de la ecuación [6] o bien, en las concentraciones totales H , B y C de los reactivos involucrados, variando sistemáticamente la combinación de nk especies y nks errores, se podría encontrar el modelo $(p, q, r, \beta_{pq})_{nk}$ que en el último término, incluya todas las especies razonablemente posibles, hasta alcanzar un mínimo para [12] o bien, para la desviación típica o estándar [13], siendo n el número de puntos experimentales.

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{n-nk}} \quad [13]$$

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Constantes de acidez de los ligandos

Las constantes de acidez de los ligandos se estudiaron según el siguiente equilibrio [14].



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

En las **figuras 9, 10, 11, 12 y 13** se muestran los resultados de la función $Z_C(\text{pH})$ del ligando ácido dipicolínico (H_2C) y los aminoácidos: α -alanina (α -Ala), β -alanina (β -Ala), glicina (Gly) y prolina (Pro).

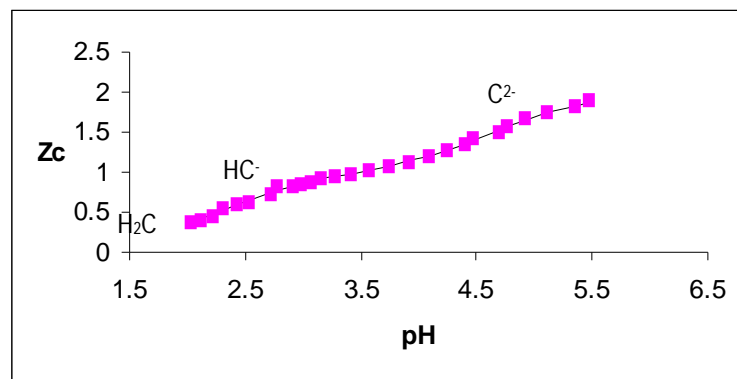


Figura 9. Datos de $Z_C(\text{pH})$ del ácido dipicolínico en KCl 3.0 M a 25°C.

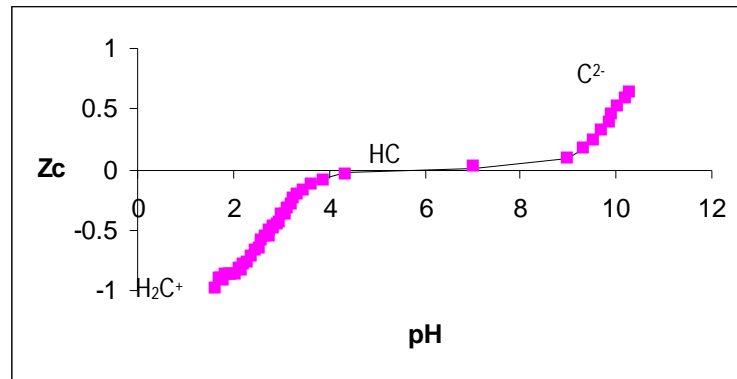


Figura 10. Datos de $Z_c(pH)$ del aminoácido α -alanina en KCl 3.0 M a 25°C.

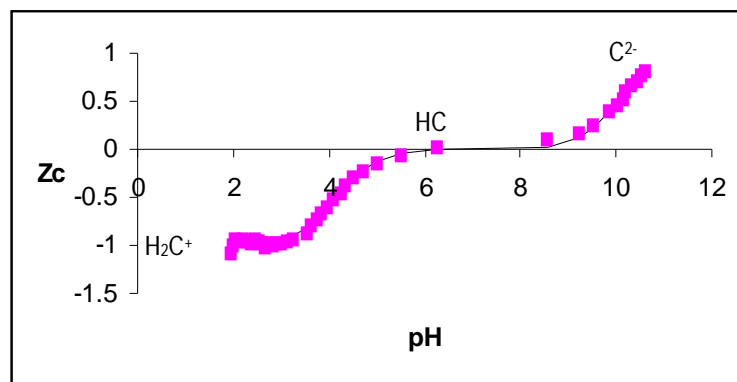


Figura 11. Datos de $Z_c(pH)$ del aminoácido β -alanina en KCl 3.0 M a 25°C.

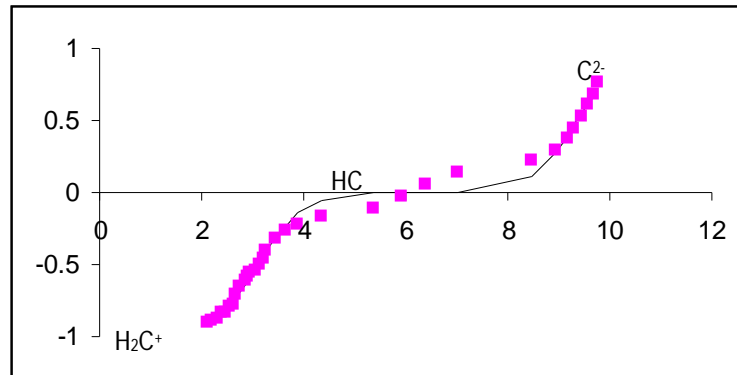


Figura 12. Datos de Z_c (pH) del aminoácido glicina en KCl 3.0 M a 25°C.

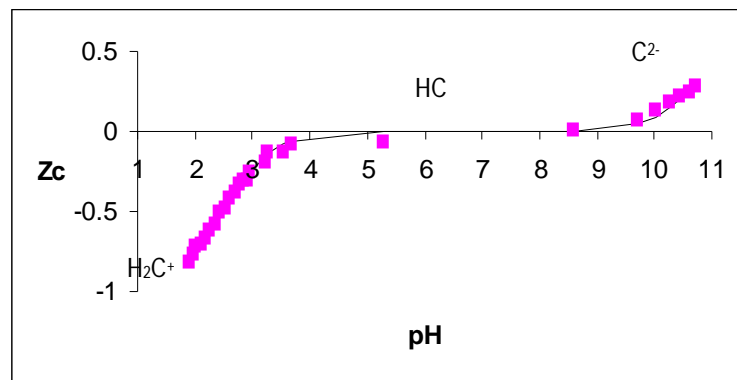


Figura 13. Datos de Z_c (pH) del aminoácido prolina en KCl 3.0 M a 25°C.

En la **figura 9** se muestran los datos de Z_c (pH) del ácido dipicolínico, en un rango de pH entre 1.5 y 5.5. Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida suponiendo el modelo y las constantes dadas en la **tabla 8**. Este ácido (H_2C) pierde un protón a $pH > 2$ para convertirse en la especie HC^- , que a pH menos ácidos pierde este segundo protón para transformarse en el ion C^{2-} .

Para los casos de los aminoácidos empleados (**figuras 10-13**) éstos son del tipo HC y muestran un comportamiento similar entre ellos a lo largo de toda la escala de *pH*.

En la **tabla 8** se presentan en resumen las constantes de acidez medidas para los ligandos, en KCl 3.0 M y 25°C.

Tabla 8. Constantes de acidez ($\log \beta_{p,r}$) de los ligandos estudiados en este trabajo, en KCl 3.0 M a 25°C.

Equilibrio	H ⁺ - dipic $\log \beta_{pr}$	H ⁺ - α -Ala $\log \beta_{pr}$	H ⁺ - β -Ala $\log \beta_{pr}$	H ⁺ - Gly $\log \beta_{pr}$	H ⁺ - Pro $\log \beta_{pr}$
$HC + H^+ \rightleftharpoons H_2C^+$		2.81(2)	4.18(6)	3.10(2)	2.48(4)
$HC \rightleftharpoons C^- + H^+$		-	-10.05(7)	-9.37(2)	-11.04(9)
$H_2C \rightleftharpoons HC^- + H^+$	-2.28(2)				
$H_2C \rightleftharpoons C^{2-} + 2H^+$	-6.92(3)				
Dispersión	0.018	0.018	0.035	0.047	0.026
Nº de titulaciones	2	2	2	2	2
Concentración de ligando (mM)	3	3	3	3	3
Intervalo de pH					
pK_i					
pK_{a1}	2.28(2)	2.81(1)	4.18(6)	3.10(2)	2.48(4)
pK_{a2}	4.64(3)	10.01(3)	10.05(7)	9.37(2)	11.04(9)

Valores entre paréntesis representan las desviaciones estándar $3(\sigma)$.

A partir de las constantes dadas en la tabla anterior, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies para cada ligando, **figuras 14, 15, 16, 17 y 18**.

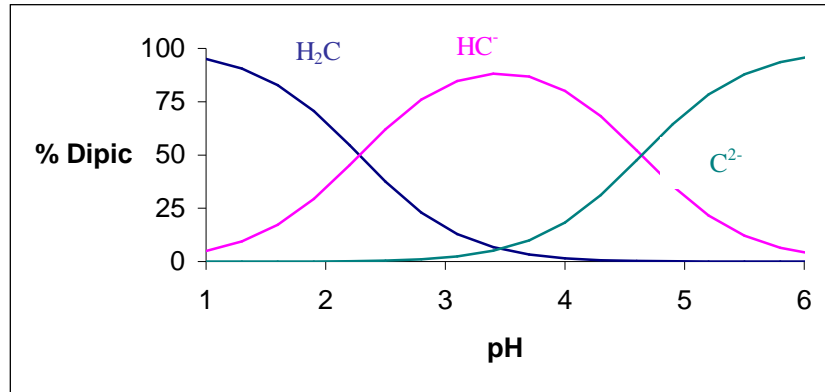


Figura 14. Diagrama de distribución del ácido dipicolínico en KCl 3.0 M a 25°C.

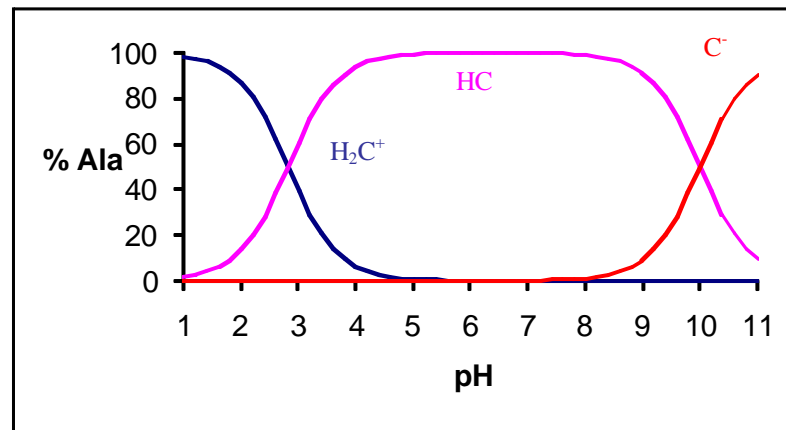


Figura 15. Diagrama de distribución del aminoácido α -alanina en KCl 3.0 M a 25°C.

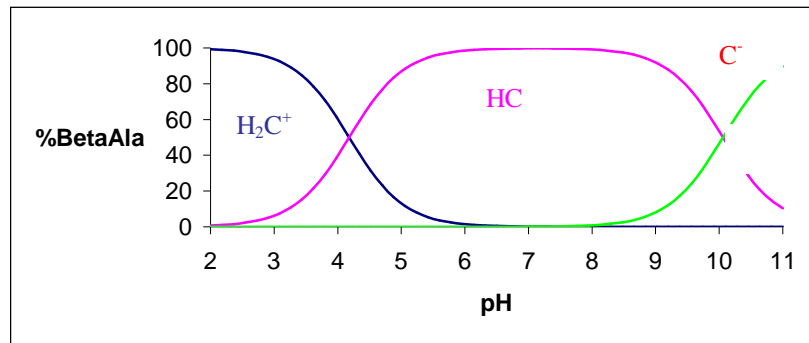


Figura 16. Diagrama de distribución del aminoácido β-alanina en KCl 3.0 M a 25°C.

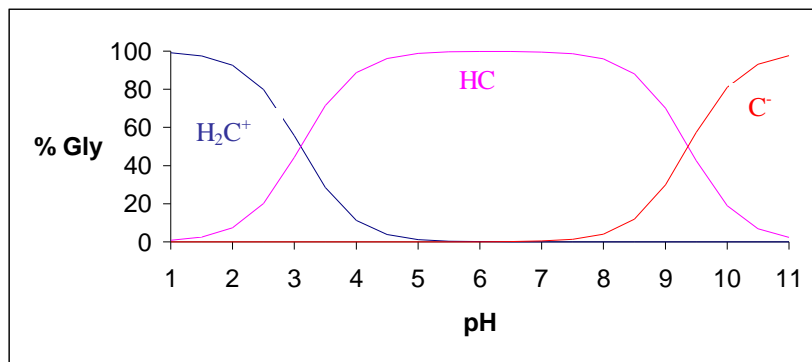


Figura 17. Diagrama de distribución del aminoácido glicina en KCl 3.0 M a 25°C.

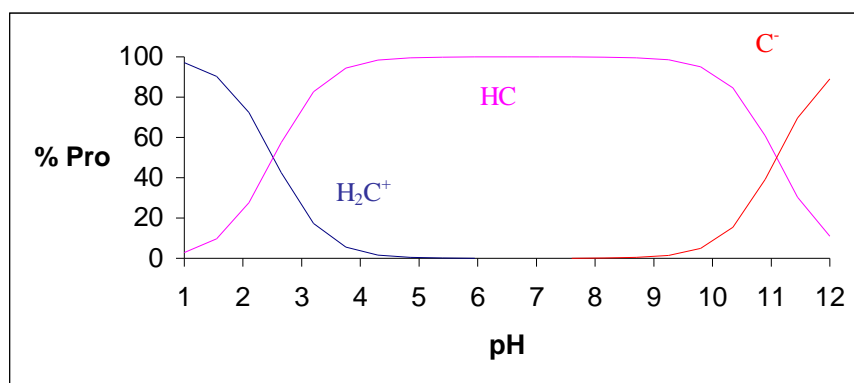


Figura 18. Diagrama de distribución del aminoácido prolina en KCl 3.0 M a 25°C.

Los valores de pK_a tanto para el ácido dipicolínico como los aminoácidos empleados, se observan en el intercepto de las curvas mostradas en las **figuras 14-18**, según la ecuación de Hendersson Hasselbach [15], [16] y [17].

$$\beta = ([\text{base conjugada}][\text{H}^+]) / [\text{ácido}] \quad [15]$$

$$-\log \beta = -\log [\text{H}^+] - \log ([\text{base conjugada}] / [\text{ácido}]) \quad [16]$$

$$pK_a = pH - \log ([\text{base conjugada}] / [\text{ácido}]) \quad [17]$$

En las **tablas 9 y 10** se reúnen a modo comparativo los valores de pK_a tanto para el ácido dipicolínico como los de los aminoácidos empleados en este trabajo en similares condiciones. Se observan valores análogos para todos los pK_a obtenidos en este trabajo y los reportados por otros autores.

Tabla 9. Tabla comparativa de los pK_a del ácido picolínico obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía en similares condiciones, en KCl 3.0 M a 25°C.

	Condiciones	pK_{a1}	pK_{a2}	ref
Ácido Dipicolínico	KCl 3.0 M / 25	2.57	4.68	4
	KCl 3.0 M / 25	2.28	4.64	Este Trabajo

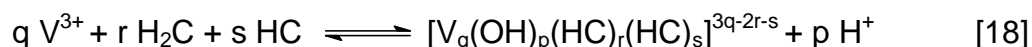
Tabla 10. Tabla comparativa de los pK_a de los diferentes aminoácidos empleados en este trabajo y los reportados en la bibliografía en similares condiciones, en KCl 3.0 M a 25°C.

Aminoácido	Condiciones	pK_{a1}	pK_{a2}	ref
α -alanina	KCl 3.0 M / 25	2.62	10.11	35
“	KCl 3.0 M / 25	2.79	9.87	36
β -alanina	KCl 3.0 M / 25	3.93	10.41	36
glicina	KCl 3.0 M / 25	2.750	10.100	52
prolina	KCl 1.0 M / 20	-	10.52	59

5.2. Constantes de formación de los complejos ternarios

5.2.1 Sistema V(III) – ácido dipicolínico – α -alanina

Para el estudio de este sistema se emplearon el nivel de reacciones [18]



donde, en este caso el H_2C representa el ácido dipicolínico y HC la α -alanina. Los datos fueron analizados empleando el programa LETAGROP.⁷¹ El estudio de este sistema fue realizado en el intervalo $2 < pH < 8$. A partir de $pH = 8$, se observó la precipitación de un producto insoluble.

El análisis de datos de $emf(H)$, indicaron la formación de los complejos mononucleares: $V(Hdipic)(H\alpha\text{-ala})^+$, $V(dipic)(H\alpha\text{-aAla})^+$, $V(dipic)(\alpha\text{-ala})$, $V(dipic)(\alpha\text{-ala})(OH)^-$ y $V(dipic)(\alpha\text{-ala})(OH)_2^{2-}$, en la **figura 19** se muestran los resultados de este

sistema, para las relaciones R ($H_2C:V^{3+}:HC$), en términos de Z_B en función del pH , donde Z_B representa el número de protones disociados por mol de metal.

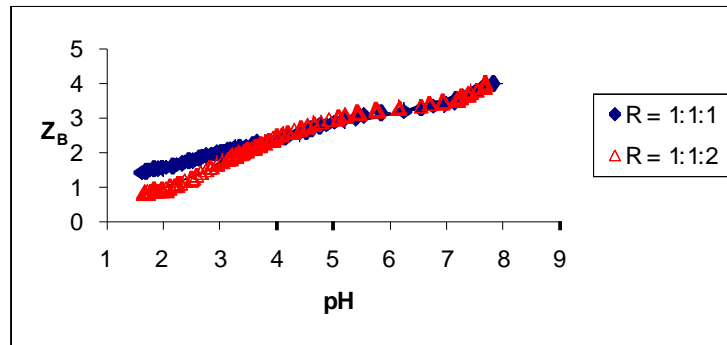


Figura 19. Datos $Z_B(pH)$ del sistema V(III) – ácido dipicolínico – α -alanina.

Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida empleando el modelo de especies y sus respectivas constantes de formación, dadas en la **tabla 11**. Se observa un excelente ajuste de los datos con el modelo propuesto.

De la **figura 19** se puede observar la formación de un plato en $Z_B = 3$ en un intervalo de pH $4 < pH < 6$, correspondiente a la formación de la especie $[V(dipic)(\alpha\text{-ala})]$ un complejo muy abundante que libera 3 moles de protones por mol de metal.

A $pH > 6$ se muestra una tendencia en el diagrama hacia un valor de $Z_B = 4$, atribuido a la formación del hidroxocomplejo $[V(dipic)(\alpha\text{-ala})(OH)]^-$.

Tabla 11. Constantes de formación del sistema ternario V(III)–ácido dipicolínico– α -alanina en KCl 3.0 M y 25°C.

Reacción	Especies	Log β_{qrs} Z_B
$V^{3+} + H_2dipic + H\alpha\text{-ala} \rightleftharpoons [V(Hdipic)(H\alpha\text{-ala})]^+ + H^+$	(-1,1,1,1)	7.1(3)
$V^{3+} + H_2dipic + H\alpha\text{-ala} \rightleftharpoons [V(dipic)(H\alpha\text{-ala})]^+ + 2H^+$	(-2,1,1,1)	6.29(6)
$V^{3+} + H_2dipic + H\alpha\text{-ala} \rightleftharpoons [V(dipic)(\alpha\text{-ala})] + 3H^+$	(-3,1,1,1)	2.88(5)
$V^{3+} + H_2dipic + H\alpha\text{-ala} \rightleftharpoons [V(dipic)(\alpha\text{-ala})(OH)]^- + 4H^+$	(-4,1,1,1)	-3.7(1)
$V^{3+} + H_2dipic + H\alpha\text{-ala} \rightleftharpoons [V(dipic)(\alpha\text{-ala})(OH)_2]^{2-} + 5H^+$	(-5,1,1,1)	-12.0(1)
Dispersión $\sigma(Z_B)$		0.069
Valores entre paréntesis representan las desviaciones estándar [$3\sigma(Z_B)$]		

A partir de los valores de las constantes dadas en la tabla anterior fueron contruidos los correspondientes diagramas de distribución, **figuras 20 y 21** del sistema V(III)–ácido dipicolínico– α -alanina para las relaciones $R = 1:1:1$ y $R = 1:1:2$ con $B = 3$ mM.

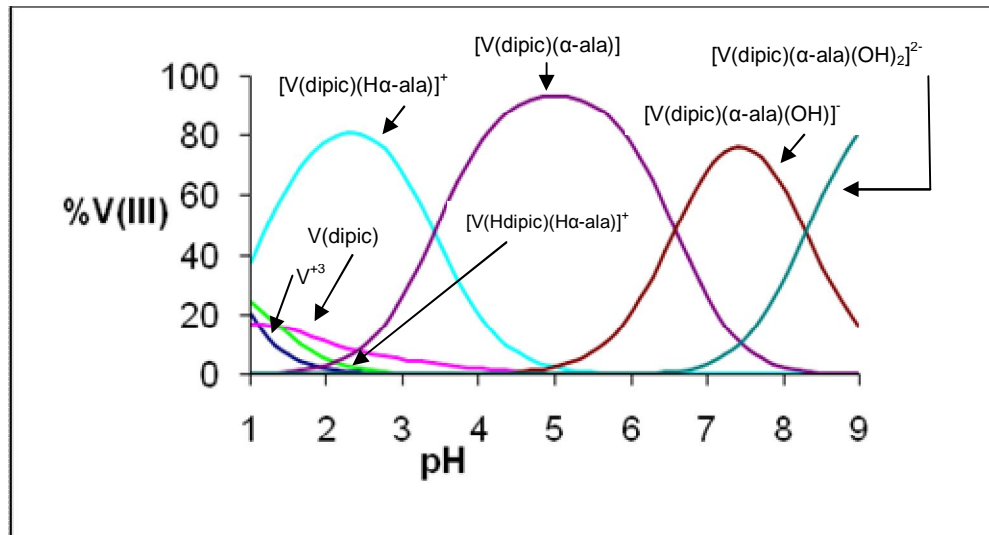


Figura 20. Diagrama de distribución de especies del sistema V(III)–ácido dipicolínico– α -alanina para la relación $R = 1:1:1$ con $B = 3$ mM.

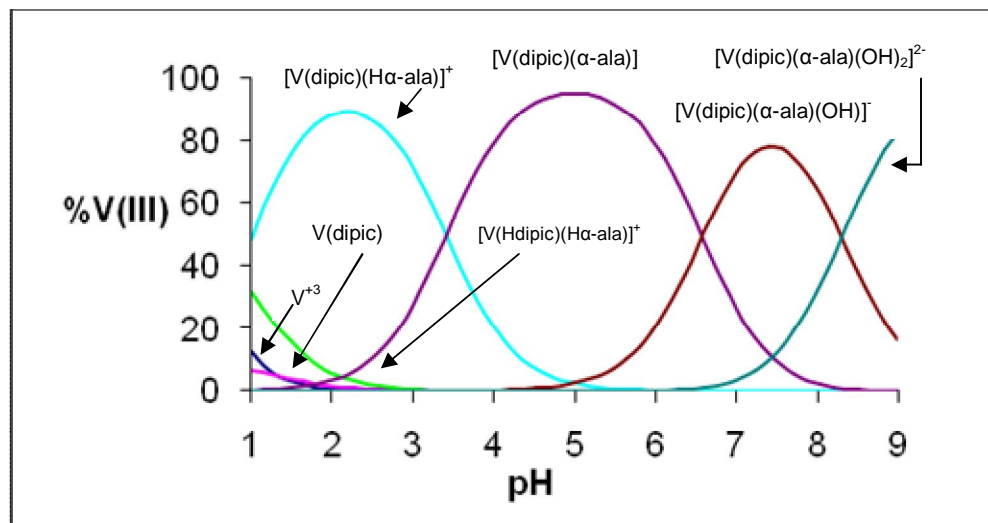


Figura 21. Diagrama de distribución de especies del sistema V(III)–ácido dipicolínico– α -alanina para la relación $R = 1:1:2$ con $B = 3$ mM.

En los diagramas de las **figuras 20 y 21** puede observarse que a pH bastante ácido se forma el complejo $[V(Hdipic)(H\alpha\text{-ala})]^+$ muy poco abundante. En el intervalo $1.0 < pH < 5.0$ el complejo ternario mononuclear $[V(dipic)(H\alpha\text{-ala})]^+$ es el predominante. A partir de pH 3 se comienza a formar la especie $[V(dipic)(\alpha\text{-ala})]$, la cual es la más abundante hasta pH 8. En el intervalo $4 < pH < 9$ predomina la hidroxoespecie $[V(dipic)(H\alpha\text{-ala})(OH)]^-$ y a pH mucho más alcalino predomina el complejo $[V(dipic)(H\alpha\text{-ala})(OH)_2]^{2-}$.

Se observa que no hay mayor influencia de la proporción de las especies a medida que se aumenta el valor de la relación **R**, **figura 21**.

Se puede suponer que en el complejo $[V(dipic)(\alpha\text{-ala})]$, el ácido dipicolínico actúa como ligando tridentado coordinándose por los dos grupos carboxílicos COO^- , y por el átomo de nitrógeno, mientras que la α -alanina actúa como ligando monodentado con una coordinación por el grupo (COO^-).

5.2.2. Sistema V(III) – ácido dipicolínico – β -alanina

Para este sistema (V(III)- H_2dipic - $H\beta\text{-ala}$) el análisis de datos de $emf(H)$ se realizó empleando el nivel de reacciones [18], donde HC representa el ligando β -alanina. Los resultados indicando la formación de los complejos: $[V(dipic)(H\beta\text{-ala})]^+$, $[V(dipic)(\beta\text{-ala})]$, $[V(dipic)(\beta\text{-ala})(OH)]^-$ y $[V(dipic)(\beta\text{-ala})(OH)_2]^{2-}$. En la **figura 22** se observan los resultados de los análisis de la función de formación Z_B , las curvas de trazo continuo fueron construidas considerando los valores de las constantes que se resumen en la **tabla 10**.

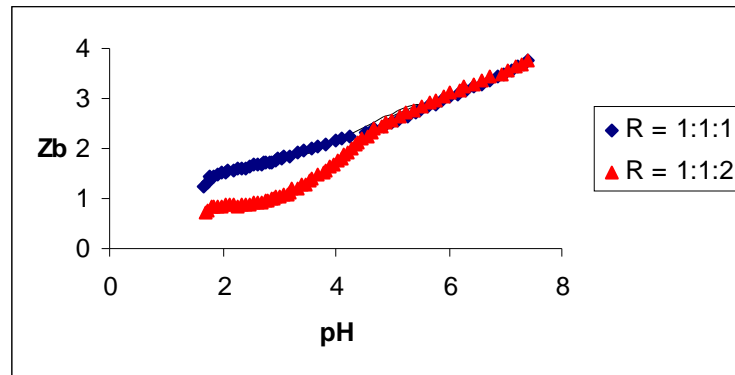


Figura 22. Datos $Z_B(pH)$ del sistema V(III) – ácido dipicolínico – β -alanina.

Tabla 10. Constantes de formación del sistema ternario V(III)–ácido dipicolínico– β -alanina en KCl 3,0 M y 25°C.

Reacción	Especies	Log β_{Z_B}
$V^{3+} + H_2dipic + H\beta\text{-ala} \rightleftharpoons [V(dipic)(H\beta\text{-ala})]^+ + 2H^+$	(-2,1,1,1)	7.02(6)
$V^{3+} + H_2dipic + H\beta\text{-ala} \rightleftharpoons [V(dipic)(\beta\text{-ala})] + 3H^+$	(-3,1,1,1)	2.83(5)
$V^{3+} + H_2dipic + H\beta\text{-ala} \rightleftharpoons [V(dipic)(\beta\text{-ala})(OH)]^- + 4H^+$	(-4,1,1,1)	-3.85(8)
$V^{3+} + H_2dipic + H\beta\text{-ala} \rightleftharpoons [V(dipic)(\beta\text{-ala})(OH)_2]^{2-} + 5H^+$	(-5,1,1,1)	-11.9(2)
Dispersión $\sigma(Z_B)$		0.068

Valores entre paréntesis representan las desviaciones estándar [$3\sigma(Z_B)$]

En la **figura 22** se puede apreciar que Z_B tiende a 4, esto asociado a la pérdida de 4 protones para formar la especie $[V(dipic)(\beta\text{-ala})(OH)]^-$. A pH entre 2 y 4 se pierden dos protones para formar la especie $[V(dipic)(H\beta\text{-ala})]^+$. El complejo $[V(dipic)(\beta\text{-ala})]$ se forma a $Z_B = 3$, entre pH 5 y 6.

A partir del modelo y las constantes dadas en la tabla anterior fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies para las relaciones empleadas, **figuras 23 y 24**.

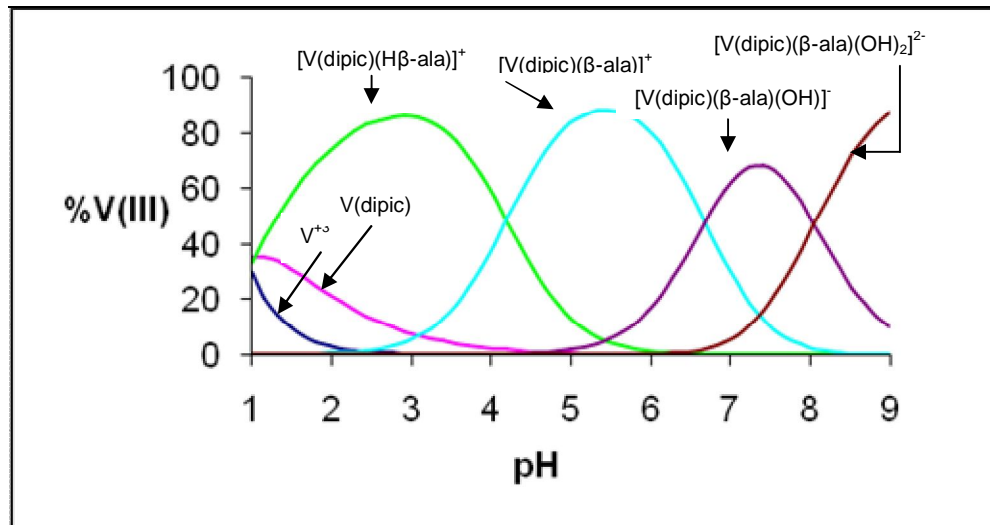


Figura 23. Diagrama de distribución de especies del sistema V(III)-ácido dipicolínico-β-alanina para las condiciones, **B** = 3 mM y **R** = 1:1:1.

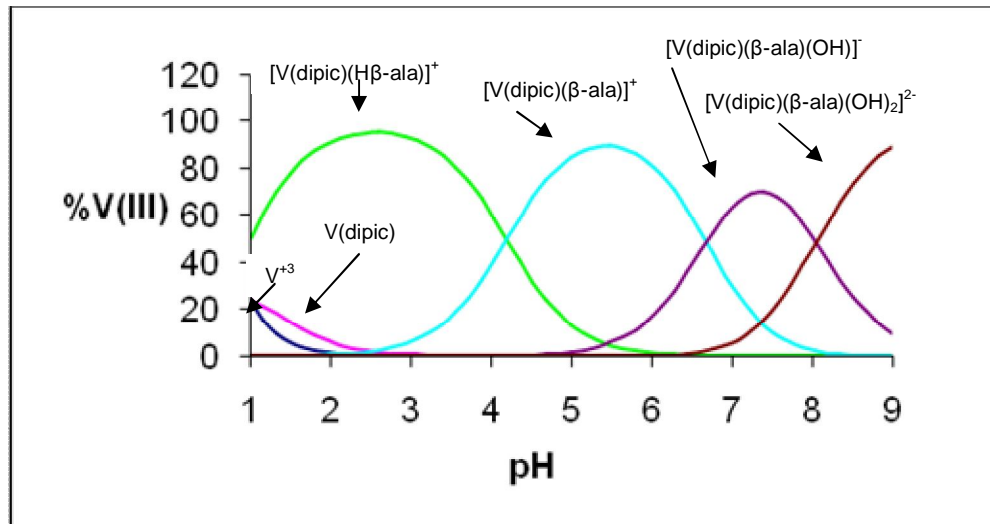


Figura 24. Diagrama de distribución de especies del sistema V(III)–ácido dipicolínico–β-alanina para las condiciones, $B = 3 \text{ mM}$, $R = 1:1:2$.

Se observa para ambas relaciones R que el complejo $[V(\text{dipic})(\text{H}\beta\text{-ala})]^+$ es predominante en el intervalo $1 \leq \text{pH} \leq 5$, a partir de $\text{pH} 3$ y hasta 8 abunda el complejo $[V(\text{dipic})(\beta\text{-ala})]^+$ y las hidroxoespecies $[V(\text{dipic})(\beta\text{-ala})(\text{OH})]^-$ y $[V(\text{dipic})(\beta\text{-ala})(\text{OH})_2]^{2-}$ prevalecen a pH alcalinos. No se observa una diferencia importante al pasar de una relación a otra.

Se sugiere que todos los complejos formados son octaédricos, con número de coordinación 6. En la especie ternaria $[V(\text{dipic})(\beta\text{-ala})]$, el ácido dipicolínico debe actuar como ligando tridentado mientras que el aminoácido actúa como ligando monodentado, lo cual permite que dentro de la esfera de coordinación se mantengan dos moléculas de agua que se hidrolizan para formar las hidroxoespecies. La β-alanina presenta un comportamiento similar a la α-alanina.

5.2.3 Sistema V(III) – ácido dipicolínico – glicina

Los datos del sistema V(III) – ácido dipicolínico – glicina, fueron analizados, de manera similar a los casos anteriores, empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP, empleando el nivel de reacciones [18], donde ahora HC representa la glicina. Los resultados del análisis de datos sugirieron la formación de los complejos $[V(Hdipic)(Hgly)]^{2+}$, $[V(dipic)(Hgly)]^+$, $[V(dipic)(gly)]$, $[V(dipic)(gly)(OH)]^-$ y $[V(dipic)(gly)(OH)_2]^{2-}$. En la **figura 25** se muestran los resultados, en términos de $Z_B(pH)$, los puntos representan los valores experimentales y la curva de trazo continuo fue construida con el modelo y las constantes dadas en la **tabla 11**, se observa un excelente ajuste de los datos con el modelo propuesto.

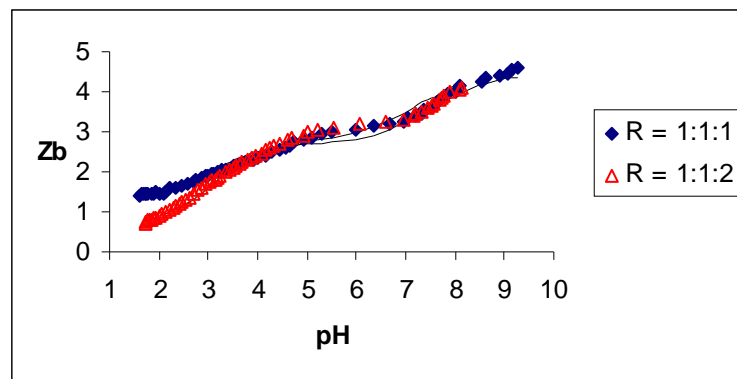


Figura 25. Datos $Z_B(pH)$ del sistema V(III)–ácido dipicolínico–glicina.

Tabla 11. Constantes de formación del sistema ternario V(III)–ácido dipicolínico–glicina en KCl 3,0 M y 25°C.

Reacción	Especies	Log β_{Z_B}
$V^{3+} + H_2dipic + Hgly \rightleftharpoons [V(Hdipic)(Hgly)]^{2+} + H^+$	(-1,1,1,1)	7.4(4)
$V^{3+} + H_2dipic + Hgly \rightleftharpoons [V(dipic)(Hgly)]^+ + 2H^+$	(-2,1,1,1)	6.4(1)
$V^{3+} + H_2dipic + Hgly \rightleftharpoons [V(dipic)(gly)] + 3H^+$	(-3,1,1,1)	3.2(1)
$V^{3+} + H_2dipic + Hgly \rightleftharpoons [V(dipic)(gly)(OH)]^- + 4H^+$	(-4,1,1,1)	-3.7(2)
$V^{3+} + H_2dipic + Hgly \rightleftharpoons [V(dipic)(gly)(OH)_2]^{2-} + 5H^+$	(-5,1,1,1)	-13.83(5)
Dispersión $\sigma(Z_B)$		0.096

Valores entre paréntesis representan las desviaciones estándar [$3\sigma(Z_B)$]

De la gráfica mostrada en la **figura 25**, Z_B tiende a 5, lo cual indica la pérdida de 5 protones para dar lugar a la formación del hidroxocomplejo $[V(dipi)(gly)(OH)_2]^{2-}$. Para $Z_B = 4$ se forma la especie $[V(dipi)(gly)(OH)]^-$. A pH más ácidos y Z_B 2 y 1 se forman los complejos $[V(dipi)(gly)]$ y $[V(dipi)(Hgly)]^+$.

Con los valores de las constantes dadas en la **tabla 11**, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema, **figuras 26, 27 y 28** para las diferentes relaciones empleadas, $R = 1:1:1$; $R = 1:2:1$ y $R = 1:1:2$.

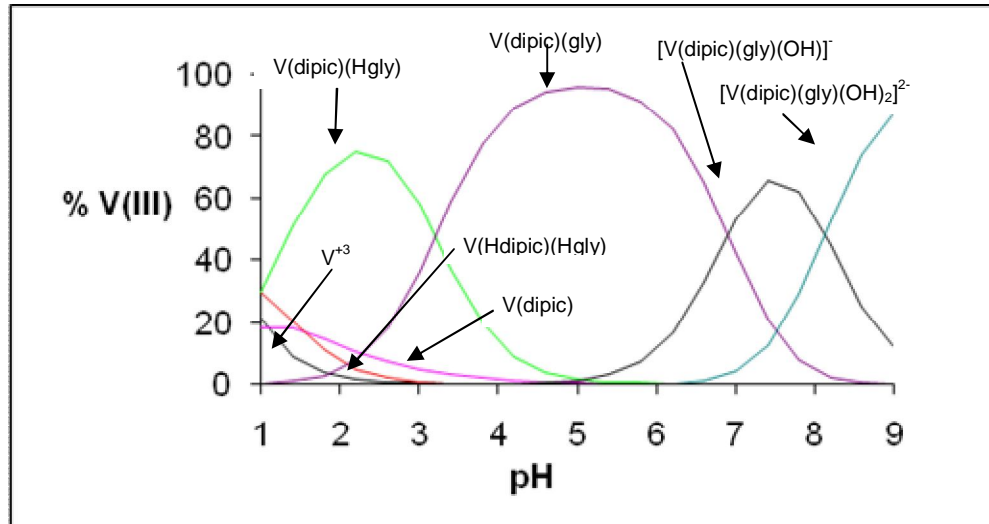


Figura 26. Diagrama de distribución de especies del sistema V(III)–ácido dipicolínico–glicina para las condiciones, $B = 3 \text{ mM}$, $R = 1:1:1$.

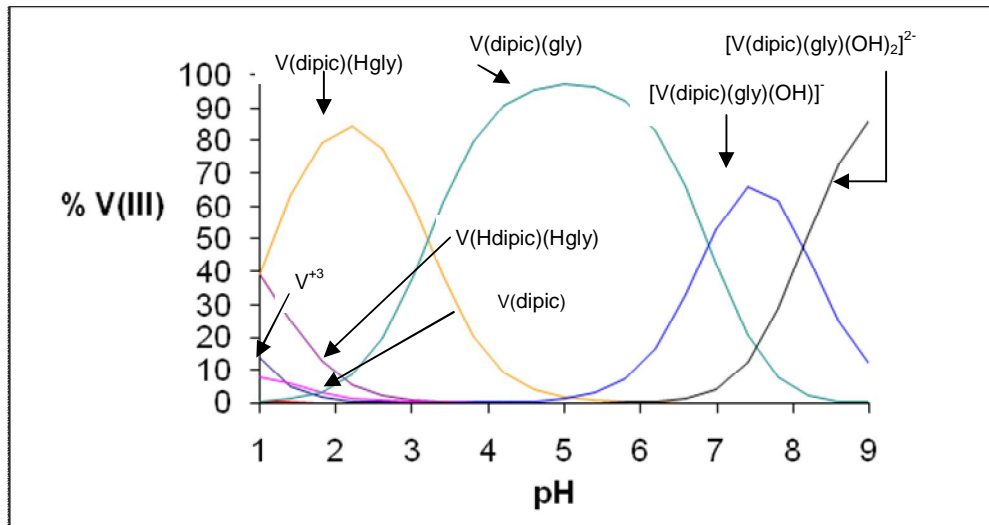


Figura 27. Diagrama de distribución de especies del sistema V(III)–ácido dipicolínico–glicina para las condiciones: $B = 3 \text{ mM}$, $R = 1:2:1$.

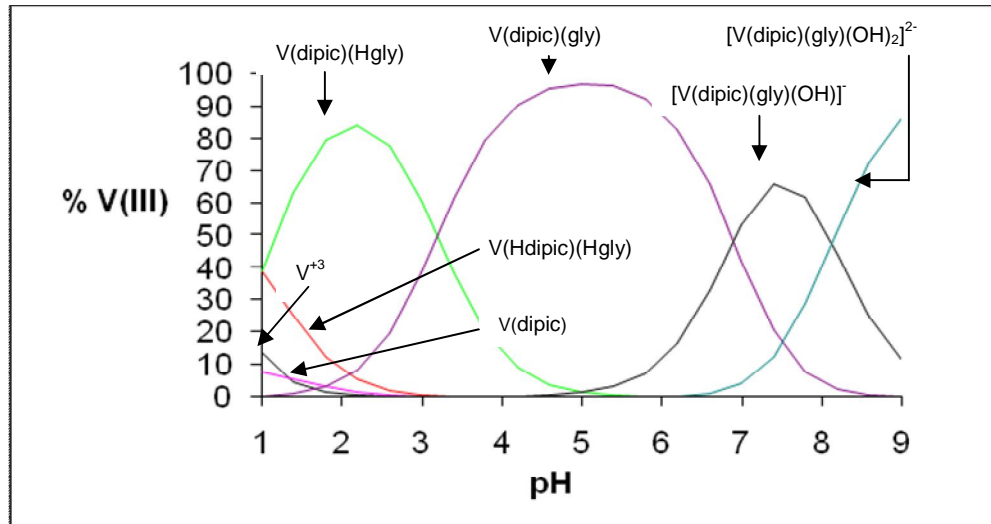


Figura 28. Diagrama de distribución de especies del sistema V(III)–ácido dipicolínico–glicina para las condiciones, $B = 3 \text{ mM}$, $R = 1:1:2$.

De las figuras anteriores se deduce que la variación de R , no muestra marcada influencia en la distribución de las especies a lo largo de toda la región de pH . Se observa además que a pH ácido, (entre 1 y 4) las especies predominantes son $[V(Hdipic)(HGly)]^+$ y $[V(dipic)(HGly)]$. La especie ternaria $[V(dipic)(Gly)]$ es la más abundante en el intervalo de $4 \leq pH \leq 6$. Las hidroespecies existen a pH mayores a 6.

Es de resaltar que sólo con éste aminoácido (la glicina) se pudo emplear la relación 1:2:1, por ser el más pequeño de todos los ligandos HC empleados.

5.2.4. Sistema V(III) – ácido dipicolínico – prolina

Al igual que en los casos anteriores, los datos de este sistema, fueron analizados empleando el programa LETAGROP, las **figuras 29 y 30** se muestran los resultados del ajuste, y las respectivas constantes de estabilidad se muestran en la **tabla 12**. Se empleó el nivel de reacciones [18], donde HC representa la prolina.

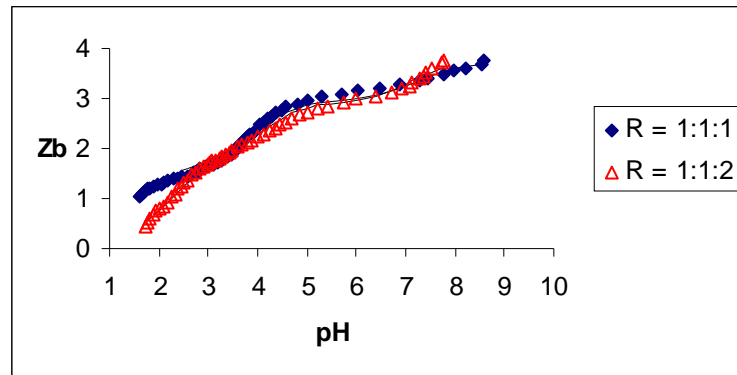


Figura 29. Datos $Z_B(pH)$ del sistema V(III)–ácido dipicolínico– prolina.

Tabla 12. Constantes de formación del sistema ternario V(III)–ácido dipicolínico– β -prolina en KCl 3,0 M y 25°C.

Reacción	Especies	Log β_{Z_B}
$V^{3+} + H_2dipic + Hpro \rightleftharpoons [V(Hdipic)(Hpro)]^{2+} + H^+$	(-1,1,1,1)	7.9(1)
$V^{3+} + H_2dipic + Hpro \rightleftharpoons [V(dipic)(Hpro)]^+ + 2H^+$	(-2,1,1,1)	5.92(7)
$V^{3+} + H_2dipic + Hpro \rightleftharpoons [V(dipic)(pro)] + 3H^+$	(-3,1,1,1)	1.98(9)
$V^{3+} + H_2dipic + Hpro \rightleftharpoons [V(dipic)(pro)(OH)]^- + 4H^+$	(-4,1,1,1)	-5.1(2)
Dispersión $\sigma(Z_B)$		0.079

Valores entre paréntesis representan las desviaciones estándar [$3\sigma(Z_B)$]

Para ambas relaciones empleadas, se observa, **figura 29** que Z_B tiende a 4, lo que corresponde a la formación de la hidroxoespecie $[V(dipic)(pro)(OH)]^-$, a pH mayores de 8. A pH entre 5 – 8 y Z_B de 3 y 2 se forman los complejos $[V(dipic)(pro)(OH)]^-$ y $[V(dipic)(pro)]$. Finalmente, la especie más ácida $[V(Hdipic)(Hpro)]^{2+}$ se forma a pH por debajo de 2.

Los correspondientes diagramas de distribución fueron construidos empleando las constantes dadas en la tabla anterior, **figuras 30 y 31** para $R = 1:1:1$ y $R = 1:1:2$.

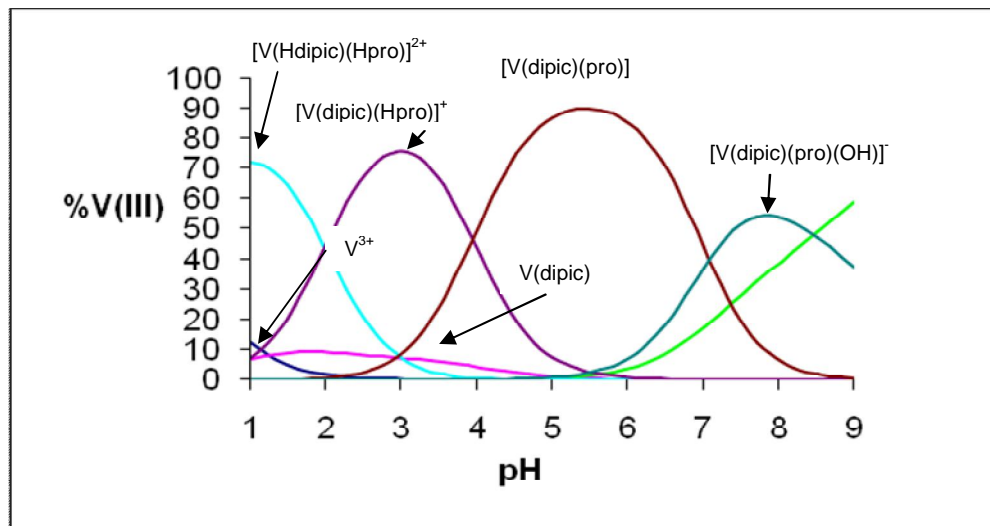


Figura 30. Diagrama de distribución de especies del sistema V(III)-ácido dipicolínico-prolina para las condiciones, $B = 3 \text{ mM}$, $R = 1:1:1$.

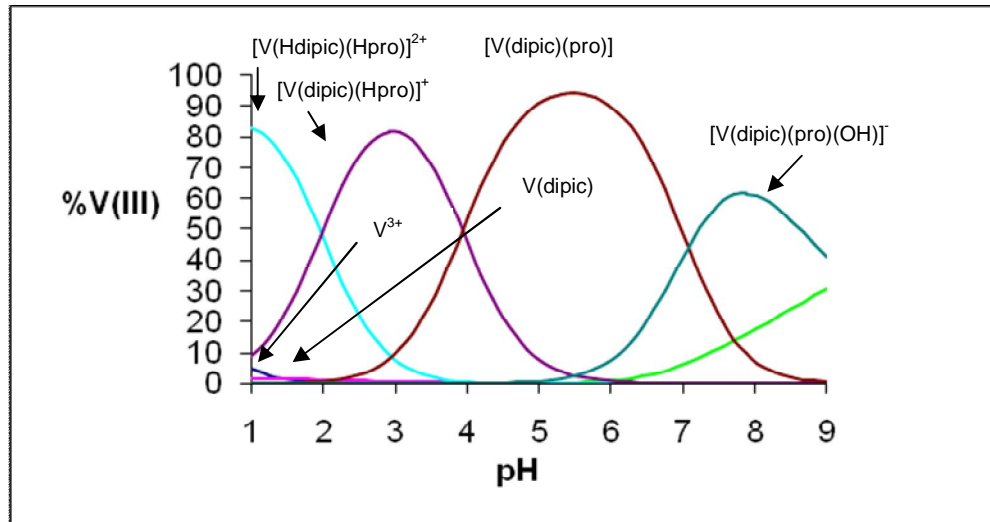


Figura 31. Diagrama de distribución de especies del sistema V(III)–ácido dipicolínico–prolina para las condiciones, $B = 3 \text{ mM}$, $R = 1:1:2$.

En los diagramas de distribución de las **figuras 30 y 31**, no se observan cambios importantes al aumentar la relación R .

6. CONCLUSIONES

Se logró determinar mediante medidas de $emf(H)$, las constantes de formación de los complejos ternarios del sistema V(III)-ácido dipicolínico con los aminoácidos (prolina, glicina, α -alanina y β -alanina) en KCl 3.0 M a 25 °C.

Los resultados obtenidos, bajo las condiciones experimentales empleadas, mostraron la formación de los complejos ternarios cuando se emplea α -alanina:

$[V(Hdipic)(H\alpha\text{-ala})]^+$ ($\log \beta_{pqr} = 7.1(3)$), $[V(dipic)(H\alpha\text{-ala})]^+$ ($\log \beta_{pqr} = 6.29(6)$), $[V(dipic)(\alpha\text{-ala})]$ ($\log \beta_{pqr} = 2.88(5)$), $[V(dipic)(\alpha\text{-ala})(OH)]^-$ ($\log \beta_{pqr} = -3.7(1)$), y $[V(dipic)(\alpha\text{-ala})(OH)_2]^{2-}$ ($\log \beta_{pqr} = -12.0(1)$).

En el caso del sistema cuando se empleó el ligando β -alanina, se formaron los complejos: $[V(dipic)(H\beta\text{-ala})]^+$ ($\log \beta_{pqr} = 7.02(6)$), $[V(dipic)(\beta\text{-ala})]$ ($\log \beta_{pqr} = 2.83(5)$), $[V(dipic)(\beta\text{-ala})(OH)]^-$ ($\log \beta_{pqr} = -3.85(8)$) y $[V(dipic)(\beta\text{-ala})(OH)_2]^{2-}$ ($\log \beta_{pqr} = -11.9(2)$).

Para el sistema V(III)-ácido dipicolínico-glicina, se formaron los complejos ternarios: $[V(Hdipic)(Hgly)]^{2+}$ ($\log \beta_{pqr} = 7.4(4)$), $[V(Dipic)(Hgly)]^+$ ($\log \beta_{pqr} = 6.4(1)$), $[V(Dipic)(gly)]$ ($\log \beta_{pqr} = 3.2(1)$), $[V(Dipic)(gly)(OH)]^-$ ($\log \beta_{pqr} = -3.7(2)$), y $[V(dipic)(gly)(OH)_2]^{2-}$ ($\log \beta_{pqr} = -13.83(5)$).

Finalmente para el sistema donde se empleó la prolina como ligando, se formaron los complejos ternarios siguientes: $[V(Hdipic)(Hpro)]^{2+}$ ($\log \beta_{pqr} = 7.9(1)$), $[V(dipic)(Hpro)]^+$ ($\log \beta_{pqr} = 5.92(7)$), $[V(dipic)(pro)]$ ($\log \beta_{pqr} = 1.98(9)$), y $[V(dipic)(pro)(OH)]^-$ ($\log \beta_{pqr} = -5.1(2)$).

7. RECOMENDACIONES

1. Se recomienda realizar medidas de UV-Vis para tener una herramienta que permita elucidar la estructura de los complejos ternarios variando la escala de *pH*.
2. Tratar de aislar los sólidos cristalinos de algún complejo ternario en las zonas de máxima estabilidad de las especies para determinar su estructura por cristalografía de rayos X.

8. BIBLIOGRAFIA

1. F. Cotton y G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada. 5° Ed., Limusa, México (1988).
2. F. Burriel, J. Conde, Química Analítica Cualitativa. Ed. Paraninfo, (1992).
3. D. C. Crans, J. J. Smee, E. Gaidamauskas, y L. Yang, *Chem. Rev.*, **104**, 849 (2004).
4. V. Lubes, *Estudios de formación de complejos ternarios entre los complejos de vanadio(III)-ácido picolínico y vanadio(III)-ácido dipicolínico con componentes del plasma sanguíneo de bajo peso molecular*. Informe, proyecto CB-005-05. USB (2006).
5. M. Melchior, S. J. Rettig, B. D. Liboiron, K. H. Thompson, V. G. Yuen, J. H. McNeill, y C. Orvig, *Inorg. Chem.*, **40**, 4686-4690 (2001).
6. K. H. Thompson y C. Orvig, *Coord. Chem. Rev.*, **219-221**, 1033 (2001).
7. Debbie C. Crans, Jason J. Smee, Ernestas Gaidamauskas, Luqin Yang. *The Chemistry and Biochemistry of Vanadium and the Biological Activities Exerted by Vanadium Compounds*. *Chem. Rev.*, (2004).
8. Nielsen, F. H.; Uthus, E. O. In *Vanadium in Biological Systems*; Chasteen, N. D., Ed.; Kluwer Academic Publishers: Boston, (1990).
9. Kustin, K.; McLeod, G. C.; Gilbert, T. R.; Briggs, L. B. R. T. *Struct. Bonding* **53**, 139 (1983).
10. Kustin, K.; Robinson, W. E.; Smith, M. J. *Invertebr. Reprod. Dev.* **17**, 129 (1990).
11. Michibata, H.; Sakurai, H. In Vanadium in Biological Systems; Chasteen, N. D., Ed.; Kluwer Academic Publishers: Boston (1990).
12. Smith, M. J.; Ryan, D. E.; Nakanishi, K.; Frank, P.; Hodgson, K. O. *Met. Ions Biol. Syst.*, **31**, 423 (1995).
13. Wever, R.; Kustin, K. *Adv. Inorg. Chem.*, **35**, 81 (1990).
14. Slebodnick, C.; Hamstra, B. J.; Pecoraro, V. L. *Struct. Bonding*, **89**, 51 (1997).
15. Taylor, S. W.; Kammerer, B.; Bayer, E. *Chem. Rev.*, **97**, 333 (1997).

16. Rehder, D. *Coord. Chem. Rev.*, **182**, 297 (1999).
17. Michibata, H.; Yamaguchi, N.; Uyama, T.; Ueki, T. *Coord. Chem. Rev.*, **237**, 41 (2003).
18. Michibata, H.; Uyama, T.; Ueki, T.; Kanamori, K. *Microsc. Res. Technol.*, **56**, 421 (2002).
19. F. Brito y J. Goncalves, *An. Quím. (Madrid)*, **78**, 104 (1982).
20. Kan Kanamori, *Coordination Chemistry Reviews* **237**, 147–161 (2003).
21. J. Gandeboeuf y P. Souchay, *J. Chim. Phys.*, **56**, 358 (1959).
22. Jezowska-Trzebiatowska y X. Wajda, *Bull. Polon. Sci.*, **6**, 249 (1954).
23. A. Lybing, *Arkiv kemi*, **6**, 21 (1953); Boeri y J. Ehrenberg, *Arch. Biochem. Biophys.*, **50**, 404 (1954).
24. F. Brito, J. Ascanio, J. Gonçalves y M. Francescetto, *An. Quím. (Madrid)*, **79B**, 319 (1956).
25. R. Meier, M. Boldin, S. Mitzenhein y K. Kanamori, *Metal Ions Biol. Syst.*, **31**, 45 (1995).
26. P. Buglyo, D. Crans, E. Nagy, R. Lindo, L. Smee, W. Jin M. Godzala y G. Willsky, *Inorg. Chem.*, **44**, 5416 (2005).
27. F. Brito, J. Ascanio S. Mateo, C. Hernández, M.L. Araujo, P. Gili, P. Martín, S. Domínguez y A. Mederos, *Polyhedron*, **16**, 3835 (1997).
28. Wade, L.G. Química Orgánica. Quinta edición. Pearson, Prentice Hall, España (2004).
29. Lehninger, Bioquímica, Ediciones Omega S.A, 7° ed., Barcelona, España (1983).
30. S. Pine, Química Orgánica, 4^a ed., McGraw-Hill, México (1988).
31. T.W.G. Solomons, Química Orgánica, Limusa, México (1987).

32. M. Araujo, *Contribución al estudio de complejos de vanadio y aminoácidos en solución acuosa*, Trabajo de Ascenso a la categoría de Profesor Titular, UCV, (2007).
33. H. Horton, L. Moran, R. Ochs, J. Rawn y K. Scrimgeour, *Bioquímica*, Prentice-Hall Hispanoamericana, México (1995).
34. L. Petit, K. Owell, *Stability constants database*, IUPAC and Academic Software, Londres (1999).
35. A. Pérez, *Complejos de V(V). Sistema VO_2^+ - α -alanina (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (2007).
36. N. Zambrano, *Complejos de V(III) con los aminoácidos α -alanina, β -alanina y ácido aspártico mediante medidas de fuerzas electromotrices (KCl 3.0 M)*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (2004).
37. D. Ch. Baes y R. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, John Willey & Sons, Nueva York (1976), p. 199.
38. J. Bunting y D. Stefanidis, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 779 (1990).
39. T. Kiss, I. Sovago y I. Toth, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1967 (1997).
40. P. Alonso, J. Barriada y M. Sastre, *J. Chem. Eng. Data*, **43**, 876 (1998).
41. R. Motekaitis y A. Martell, *Inorg. Chem.*, **31**, 5534 (1992).
42. E. Nabirkina y V. Solovev, *Izv. Akad. Nauk. USSR*, **3**, 570 (1991).
43. W. Felty, C. Ekstrom y D. Leussing, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3006 (1970).
44. E. Merciny y J. Gatez, *Anal. Chim. Acta*, **100**, 329 (1978).
45. J. Gatez y E. Merciny, *Anal. Chim. Acta*, **84**, 383 (1976).
46. Gergely y I. Sovago, *Inorg. Chim. Acta*, **20**, 19, 27 (1976).
47. Gergely y I. Sovago, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 4355 (1973).
48. Gergely, I. Sovago, I. Nagypal y R. Kiraly, *Inorg. Chim. Acta*, **6**, 435 (1972).

49. Pocsi y I. Fabian, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2231 (1988).
50. V. Sharma, H. Mathur y P. Kilkarni, *Indian J. Chem.*, **146**, 475 (1965).
51. D. Leussing y D. Shultz, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4846 (1964).
52. R. Day, A. Underwood, Química Analítica Cuantitativa, 5^a ed., Prentice Hall, Mexico (1989).
53. R. D. Monasterios. *Estudio de los Complejos de Vanadio(IV) y los Aminoácidos Glicina, Cisteína y Acido Glutámico por medio de Medidas de Fuerza Electromotrices (KCl 1.5 M 25 °C)*, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (1992).
54. F. Carey, Química Orgánica, 3^{era} edición, Editorial Mc Graw Hill, impreso en España (1999), cap. 27.
55. M Shoukry, *J. Inorg. Biochem.*, 48,271 (1992).
56. E Nabirkina,V Solovev, *Izv. Akad. Nauk. USSR*,(3)570 (1991).
57. K Girdhar,K Vaidya,P Relam, *J. Indian Chem. Soc.*,47,715 (1970).
58. R Gillard,H Irving,R Parkins,L Pettit, *J. Chem. Soc.(A)*,1159 (1966).
59. D Perrin, *J.Chem.Soc.*,290 (1959).
60. B Szpoganicz, A Martell, *Inorg.Chem.*,23, 4442 (1984).
61. R Tichane,W Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*,79,1293 (1957).
62. S. Funahashi, K. Haraguchi, and M. Tanaka, *Inorg. Chem.* **16**, 1349 (1977).
63. V.Lubes, *Journal of Solution Chemistry*, Vol. 34, No. 8 (2005).
64. K. Bukietynska, H. Podsiadly, Z. Karwecka., *J. In. Biochem.*, 94, 317-325, (2003).
65. N. Zambrano, *Complejos de V(III) con los aminoácidos α -alanina, β -alanina y ácido aspártico mediante medidas de fuerzas electromotrices (KCl 3.0 M)*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (2004).
66. G. Biedermann y L. G. Sillén, *Arkiv Kemi*, 5,425 (1953).

67. Y. Hernández, *Estudio de los complejos de vanadio(III) y acetilacetona por medio de medidas emf(H) y UV-VIS / EMF(H) en KCl 3.0 M y a 25 °C*. TEG. Facultad de Ciencias. UCV. (2007).
68. A. Serio, *Disociación de los vanadatos en medio alcalino por medio de medidas de emf(H)*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (1986).
69. F. Rossotti y H. Rossoti, The determination of Stability Constants, Mac Graw Hill, Londres (1961).
70. L.G. Sillén. Master Variables and Activity Scales, en Advances in Inorganic Chemistry Series, 65 (3), 45 (1967).
71. L.G. Sillén, O. Warquist: *Arkiv. Kemi*, 31, 315 (1962).

