

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÌMICA
CENTRO DE EQUILIBRIOS EN SOLUCION**



**ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS DE VANADIO (IV) Y ARGININA POR
MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES
(KCl 3.0 M, 25 °C)**

**Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Br. Francy Mayerling Meza
Zerpa, para optar al título de
Licenciado en Química**

Caracas, Octubre 2010

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

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

**ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS DE VANADIO (IV) Y ARGININA POR
MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES
(KCl 3.0 M, 25 °C)**

que presenta la Br. **Francy Mayerling Meza Zerpa**, 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 2010, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Octubre de 2010

Dra. Mary Lorena Araujo

(Tutor)

Dr. José Daniel Martínez

(Tutor)

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

**ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS DE VANADIO (IV) Y ARGININA POR
MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES
(KCl 3.0 M, 25 °C)**

Presentado por la Br. Francly Mayerling Meza Zerpa, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. José Daniel Martínez
(Tutor)

Dra. Soraya Taboada
(Jurado)

Dr. Vito Lubes
(Jurado)

INDICE

DEDICATORIA	pág. i
AGRADECIMIENTOS	ii
RESUMEN	v
SIMBOLOS	vii
I. INTRODUCCION	10
I.1 Química del vanadio (IV)	11
I.2 Química de los aminoácidos	17
I.2.1 La Arginina	21
I.3 Complejos de V(IV) con arginina	24
I.4 Importancia del estudio de complejos de vanadio (IV)	24
II. FUNDAMENTO TEORICO	26
II.1 Ley de acción de masas	27
II.2 Escala de actividades	27
II.3 Medidas de fuerzas electromotrices <i>emf</i> (H)	28
III. OBJETIVOS	30
III.1 Objetivo general	31
III.2 Objetivos específicos	31
IV. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	32
IV.1 Reactivos y disoluciones	33
IV.2 Instrumentos de medida	34
IV.3 Procedimiento de medida	35
IV.3.1 Estudio sistema H ⁺ - Arginina	36
IV.3.2 Estudio sistema H ⁺ - V(IV) – Arginina	36
VI.4 Tratamiento de los datos	37
V. RESULTADOS Y DISCUSION	39
V.1 Sistema H ⁺ - Arginina	40

V.2 Sistema H⁺ - V(IV) – Arginina	44
V.3 Estructuras de los complejos	52
VI. CONCLUSIONES	57
VIII. BIBLIOGRAFIA	59
IX. ANEXOS	63

DEDICATORIA

A toda mi familia, y sobre todo
a mi madre e hijos,
y a mi querido esposo
Los amo...

y a ti papá donde quiera que estés...

AGRADECIMIENTOS

Agradecida ante todo a Dios, que me da vida día a día, y me permite disfrutar de las sonrisas y el amor de Diana y José Ángel, mi princesa, mi ángel, mis tesoros....

Agradecida con mi mami Carmen, que nunca dejó de animarme para seguir adelante, siempre confiando en mí, a pesar de lo frustrada que me podía sentir, y con ganas de abandonar todo, gracias a su apoyo en todos los sentidos y a sus consejos no me dejé vencer.

Agradecida con mi esposo José Antonio, por apoyarme incondicionalmente, hacerme reír como nunca, por amarme tal y como soy, por confiar en mí.

A mis hermanos Franny e Irwing, por estar conmigo en este largo camino recorrido, espero siempre contar con su apoyo y cariño, los quiero...

A mi otro papa, Carlos, que siempre me ha tratado con mucho cariño y como a una hija, siempre allí, siempre apoyándome.

A mis suegros José Antonio y Melquiades, que estaban seguros que lo lograría.

A todos mis amigos de la Facultad de Ciencias con los que compartí momentos de alegría y tristeza, apoyándonos, dándonos fuerzas, consejos, ánimo, gracias a Loly, José Luis, Anneidys, Isaí, Glenmary, Gipsy y Marla, que; aunque ya casi no nos vemos guardo los más lindos y agradables recuerdos de momentos con ustedes, gracias por su sincera amistad.

A mis amigas y compañeras de trabajo Lilian, Milca; Yusmery y Karem por todo su respaldo y amistad.

A Karla Carbonell por apoyarme en la realización de la parte experimental, sin pedir nada a cambio, dejando muchas veces de atender sus cosas, eres una gran persona.

A Nayarik por ser buena amiga para conversas en aquellos días lentos de trabajo en el laboratorio.

A mis tutores Dra. Mary Lorena Araujo y Dr. José Daniel Martínez, por todo su apoyo y confianza. La profe Mary Lorena con esa personalidad única, tan llena de vida y energía, con una sonrisa siempre, sigue así, no permitas que nada te opaque. José Daniel tan buen amigo y compañero, siempre dispuesto a colaborar, gracias por todo. Dios los bendiga a ambos y les de mucha salud para que sigan avanzando en su vida profesional, éxitos!

A la Universidad Central de Venezuela, la casa que vence la sombras, por haberme permitido esta experiencia de vida, universidad de la cual me siento orgullosa.

A todos y a todas mil gracias!

Se estudió mediante medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$, la determinación de las constantes de acidez del aminoácido Arginina y la formación de los complejos de vanadio (IV) con la arginina en solución acuosa a 25 °C y en KCl 3,0 M como medio iónico inerte.

En el análisis de los datos potenciométricos mediante el programa computacional LETAGROP, se obtuvieron los siguientes resultados de los valores de las constantes de acidez para la Arginina, $pK_{a1} = 2,36 (2)$, $pK_{a2} = 9,74 (2)$ y $pK_{a3} = 12,56 (2)$, e igualmente la formación de cantidades significativas de los complejos con sus respectivas constantes de formación:

Especies	pqr	Log $\beta_{pqr} (3\sigma)$				
$[H_2VOC]^{+3}$	2 1 1	25.00 (3)	25.01 (3)	25.01 (3)	24.94 (3)	25.06 (3)
$[(OH)_2VO(HC)]$	-1 1 1	10.3 <10.6	10.0 <10.4	9.8 <10.4	-	9.5 <10.6
$[H_4VOC_2]^{4+}$	4 1 2	48.7 (2)	48.86 (8)	48.87 (8)	48.84 (9)	48.88 (1)
$[H_3VOC_2]^{3+}$	3 1 2	45.96 (3)	45.96 (2)	45.96 (2)	45.93 (2)	45.99 (2)
$[(OH)VO(HC)_2]^+$	1 1 2	36.06 (6)	36.18 (4)	36.18 (4)	36.14 (6)	36.20 (5)
$\sigma(\theta_c)$	-	0.014 ₆	-	-	-	-
$\sigma(\theta_b)$	-	-	0.042 ₀	-	-	-
$\sigma(\theta_{cf})$	-	-	-	0.042 ₁	-	-
$\sigma(\theta_{bf})$	-	-	-	-	0.031 ₈	-
$\sigma(E)$	-	-	-	-	-	2.479 ₂

SIMBOLOS

H, B, C	Concentraciones totales (analíticas) de H ⁺ , vanadio (IV), arginina (HC)
h, b, hc	Concentraciones en equilibrio de H ⁺ , VO ⁺² , HC
β_{pqr}	Constante de estabilidad de un complejo H _p (VO ⁺²) _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
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 de 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 titulante
U	Suma de mínimos cuadrados
θ_B	N° medio de H ⁺ asociados / mol de V (IV)
θ_C	N° medio de H ⁺ asociados / mol de arginina

I. INTRODUCCION

I.1 Química del vanadio (IV)

El vanadio es un metal de transición. En estado puro de color blanco grisáceo, blando y dúctil. Resiste muy bien a la acción corrosiva del H_2SO_4 y HCl , pero no al HF y HNO_3 ¹. Posee estados de oxidación que van desde el +2, +3,+4 al +5, siendo menos comunes el +1 y +2,^{2,3} lo que hace que forme muchas especies complejas. Es anfótero, generalmente básico en estados de oxidación bajos y ácidos en los altos³. De todos sus estados de oxidación, nos enfocaremos en el IV, puesto que este trabajo se realizó con dicho ion.

La química del vanadio(IV) en solución acuosa está basada exclusivamente en la del ion vanadilo $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, brevemente VO^{2+} , **figura 1**,⁵ el cual es uno de los iones +2 más estables conocidos.^{3,4}

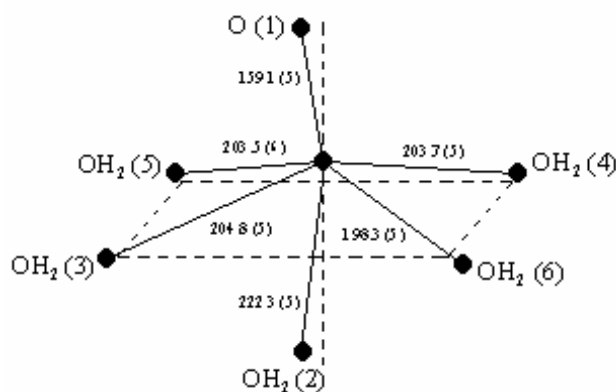


Figura 1. Estructura del ion $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ en la sal $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.⁵

Los compuestos de oxovanadio (IV) pueden ser catiónicos, neutros o aniónicos, lo que depende en parte de la naturaleza de los ligandos y de las condiciones de reacción.⁶

El enlace del grupo VO puede considerarse como un enlace múltiple, en el que el enlace π se produce por una donación electrónica $O \rightarrow V$ del tipo $p\pi-d\pi$. El carácter aceptor de electrones del vanadio frente al oxígeno del grupo VO se ve afectado frente a ligandos dadores, que aumentan la densidad electrónica sobre el metal y disminuyen sus propiedades aceptoras frente al oxígeno. Este hecho produce una disminución en el carácter de doble enlace $V=O$, que puede ser detectado por espectroscopia infrarroja, por el desplazamiento de la banda $V=O$, que deberá ser de diferente magnitud según el carácter dador del ligando utilizado.⁷

Por la misma razón los espectros **rmn** y **electrónicos** del VO^{2+} , son sensibles a la naturaleza del solvente.⁷

Los compuestos de oxovanadio (IV) son paramagnéticos, presentando, a temperatura ambiente, valores de $\mu = 1.7 - 1.8$ M.B., como corresponde a un electrón desapareado (d^1).⁷

Desde el punto de vista de la espectroscopia infrarroja, las características de los complejos de V(IV) han sido ampliamente estudiadas.

Selbin, Holmes y Mc Glywn,⁸ realizan un estudio sobre cincuenta y un complejos de oxovanadio (IV), registrando sus espectros infrarrojos en la región de 5.000 a 650 cm^{-1} , tanto en estado sólido como en disolución. De los resultados obtenidos deducen que la frecuencia de tensión del grupo $V=O$ oscila en un margen de 985 ± 50 cm^{-1} , observando además que el efecto de las fuerzas reticulares resulta prácticamente

despreciable en el desplazamiento de las frecuencias, ya que esta variación no es superior a $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ entre un producto sólido y su disolución. Sin embargo, los ligandos unidos al VO^{2+} van a ejercer un marcado efecto en las frecuencias de tensión del enlace $\text{V}=\text{O}$ y las modificaciones que ocasionan permiten deducir las características estructurales y de enlace del compuesto.

El enlace $\text{V}=\text{O}$ es un enlace múltiple que consta de un enlace σ superpuesto a otro de donación $p\pi-d\pi$ de oxígeno a vanadio. El grado de donación depende de la tendencia que presente el átomo de oxígeno a ceder electrones y el átomo de vanadio a aceptarlos. El oxígeno cede electrones a consecuencia de su elevada densidad electrónica por tener la capa,⁸ de valencia llena y ser un átomo de escaso volumen. Esta tendencia a ceder electrones del oxígeno no se modifica por los ligandos coordinados al grupo VO^{2+} mientras que las propiedadesceptoras del átomo de vanadio sí resultan afectadas por los ligandos, ya que al coordinarse estos por intermedio de enlaces σ , aumenta la densidad electrónica en el átomo de vanadio, por lo que presentará menor tendencia a aceptar electrones, resultando menor la donación $p\pi-d\pi$. Con ello se produce una disminución en la fuerza del enlace, desplazándose a menores frecuencias la vibración de tensión $\text{V}=\text{O}$. Por lo tanto, cuanto mayor es la capacidad dadora σ de los ligandos menor será el orden de enlace $\text{V}=\text{O}$.⁸

Para los complejos de vanadilo con ligandos con átomos de O y N dadores se observan en el espectro una serie de bandas características que se asignan a las frecuencias.

$\nu_a(\text{V}-\text{O})$	580-640 cm^{-1}
$\nu_s(\text{V}-\text{O})$	350-380 cm^{-1}
$\delta(\text{O}-\text{V}-\text{O})$	400-540 cm^{-1}
$\nu(\text{C}-\text{V}-\text{O})$	1350-1450 cm^{-1}

$$\nu(\text{V-N}) \quad 310-400 \text{ cm}^{-1}$$

Se ha observado además, que la posición de las bandas asignadas al enlace V=O no solo va a estar relacionada con las características de los ligandos coordinados al vanadio, sino también con la estructura del compuesto. Los complejos de oxovanadio (IV) suelen presentar índices de coordinación cinco y seis. Con el primero, la estructura preferente es pirámide de base cuadrada, aunque el ángulo O-V-X suele ser mayor de 90° ya que el átomo de vanadio no se sitúa en el mismo plano que los cuatro átomos ecuatoriales^{9,10}. En este tipo de compuestos, la introducción de un sexto ligando da lugar a la formación de complejos octaédricos, en los cuales se debilita la fuerza y el orden de enlace V=O produciéndose desplazamientos a menores frecuencias de la banda asignada a dicho enlace, siendo más intenso el desplazamiento a mayor carácter básico de Lewis del sexto ligando, influyendo también factores de impedimento estérico.¹¹

En lo referente a los espectros electrónicos, la mayoría de los oxocomplejos de vanadio (IV) estudiados presentan tres bandas de baja intensidad ($\epsilon \sim 5-100$) a temperatura ambiente, en la región de $7.500-30.000 \text{ cm}^{-1}$.

Las bandas comúnmente se localizan en unos márgenes de $11.000-16.000 \text{ cm}^{-1}$ (I), $14.500-19.000 \text{ cm}^{-1}$ (II), $20.000-30.000 \text{ cm}^{-1}$ (III), esta última con frecuencia es enmascarada por bandas de transferencia de carga que son más intensas.

En base al esquema de niveles moleculares propuesto por Ballhausen y Gray¹² para el ión $(\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5)^{2+}$ con simetría C_{4v} , dichas bandas se pueden asignar a las siguientes transiciones (se consideran las distintas notaciones).

Banda I	${}^2B_2 \rightarrow E(I)$ ó $b_2 \rightarrow e_g^*$ ó $d_{xy} \rightarrow d_{xz}, d_{yz}$
Banda II	${}^2B_2 \rightarrow {}^2B_1$ ó $b_2 \rightarrow b_1^*$ ó $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$
Banda I	${}^2B_2 \rightarrow {}^2A_1$ ó $b_2 \rightarrow b_1^*$ ó $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$

Aunque este modelo de datos experimentales presentados por muchos complejos de V(IV), ha sido parcialmente cuestionado en algunos aspectos, hoy en día continua siendo ampliamente aceptado y utilizado.^{13,14}

El ion VO^{2+} tiene una geometría de bipirámide tetragonal,¹⁵ aunque se han encontrado complejos con geometría bipirámide trigonal,¹⁶ **figura 2**.

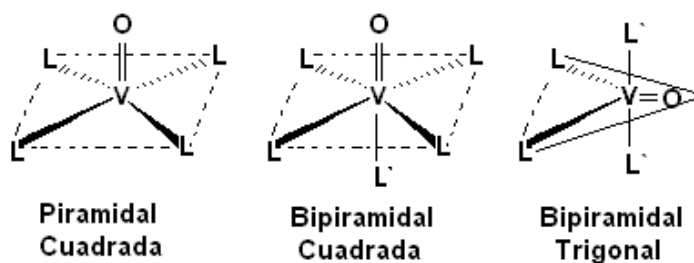


Figura 2. Geometrías características del ion vanadilo (IV).¹⁵

Como se dijo más arriba el ion $VO(H_2O)_5^{2+}$, pertenece al grupo puntual C_{4v} , donde el oxígeno del vanadio se encuentra a una menor distancia que las moléculas de agua que se coordinan a él. En la **figura 3**, se muestra los niveles de energía del campo cristalino octaédrico del ion $VO(H_2O)_5^{2+}$.^{3,17,18}

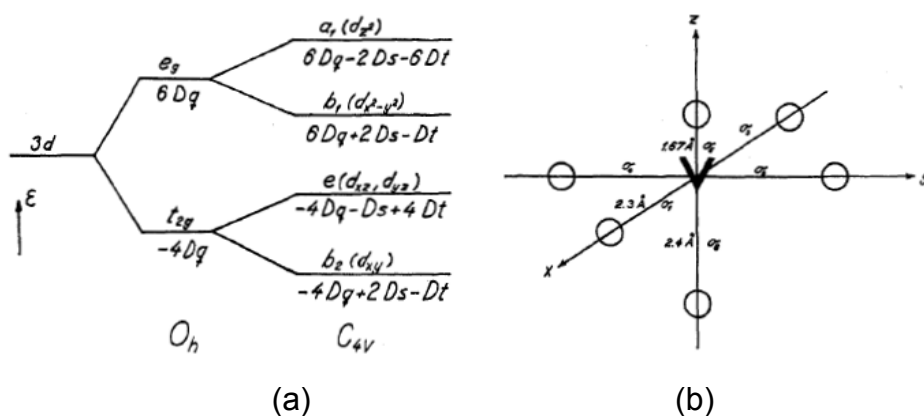


Figura 3. (a) Niveles de energía de campo cristalino octaédrico y simetría comprimida C_{4v} con $(3D_s - 5D_t) > 0$, (b) Estructura del ión complejo $[VO(H_2O)_5]^{2+}$.¹¹

El ión VO^{2+} se hidroliza a $pH > 3$ formando las especies $VOOH^+$, $VO_2(OH)_2^{2+}$ y $VO(OH)_2$.^{5,17,19}

A pH 4 precipita $VO(OH)_2$ como un sólido gris pardo, el cual se disuelve en medio bastante alcalino formando vanadatos(IV) de estequiometría todavía no bien establecida, aunque sí se han aislado a partir de disoluciones alcalinas, cristales cuya estructura corresponden a la fórmula $V_{18}O_{42}^{12-}$.⁵

La toxicidad de vanadio, depende de la estructura química del compuesto, la solubilidad, del estado de oxidación y la biotransformación que ocurra en el metabolismo.²⁰

La exposición aguda (0.2 a 1 mg/m^3) a los polvos de vanadio, produce síntomas como tos, irritación en nariz y mucosa oral, mientras que una fuerte exposición aguda, causa fiebre, conjuntivitis, vomito, diarrea y problemas respiratorios. Los compuestos de vanadio son considerados mutágenos débiles.²⁰

I.2. Química de los aminoácidos

Los aminoácidos se encuentran en las proteínas, son su componente principal, constituyen un grupo importante de biomoléculas. Desde el punto de vista de nutrición el ser humano fabrica sus propias proteínas a partir de aminoácidos libres, ninguna proteína es imprescindible en la dieta, todas las proteínas exógenas son desdobladas en aminoácidos antes de su asimilación.²¹

Un aminoácido está constituido por un grupo amino ($-\text{NH}_2$), enlazado al átomo de C_α unido a un grupo carboxílico, ($-\text{COOH}$), un hidrógeno y una cadena R, donde la variación de las estructuras de estos monómeros ocurre en la cadena lateral (R),²² **figura 4.**

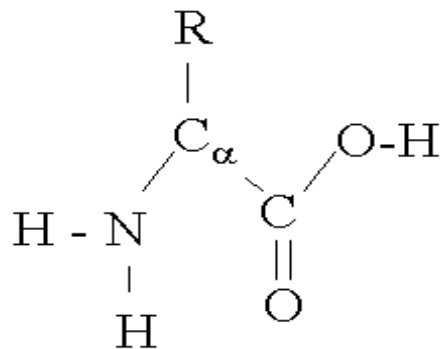


Figura 4. Estructura general de un aminoácido.²²

Los grupos R, y por ende los aminoácidos individuales se clasifican según varios criterios, entre ellos, la naturaleza polar o no polar de la cadena lateral, dependencia de la presencia de un grupo ácido o básico en la cadena lateral, o la presencia de grupos funcionales distintos de los ácidos o básicos en la cadena lateral y la naturaleza de estos grupos²³ en consecuencia, los aminoácidos tienen propiedades acido-base, ósea son *anfóteros*.

Las propiedades químicas específicas y la formación de especies peptídicas en los aminoácidos va a depender de la naturaleza polar (hidrofílica) o no polar (hidrofóbica) de la cadena lateral.²⁴ Las cadenas laterales polares poseen átomos electronegativos N, S y O; en cinco aminoácidos las cadenas laterales polares están cargadas a $\text{pH} = 7$, por lo que son solubles en agua, ya que forman puentes de hidrógeno. Al contrario ocurre con los aminoácidos no polares que contienen solamente átomos de C y H, estos no forman puentes de hidrogeno y por lo tanto son insolubles en agua.²⁴

Los átomos de C_{α} de todos los aminoácidos tienen cuatro clases diferentes de grupos enlazados a ellos (excepto la glicina) por consiguiente son *quirales* por lo que tienen isómeros ópticos. Con la disposición de los grupos, la forma *L* es aquella en la cual el grupo amino se encuentra en la izquierda de la cadena y la forma *D* es la cual en la que el grupo amino se encuentra a la derecha. Los aminoácidos obtenidos de las proteínas son *L*-aminoácidos, solo las formas *L* se utilizan en los procesos metabólicos del cuerpo.²⁴

Los aminoácidos tienen puntos de fusión relativamente elevados y descomponen habitualmente por encima de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Son muy solubles en agua pero muy poco solubles en disolventes no polares. Poseen momentos dipolares grandes y sus disoluciones acuosas tienen constantes dieléctricas elevadas. Todos estos hechos sugieren que estos compuestos son especies cargadas tanto en las redes cristalinas como en solución.^{14,15}

Existen un poco más de 200 aminoácidos y solo 20 aparecen en las proteínas de todas las formas de vida. Estos aminoácidos son esenciales, ya que todos constituyen a las proteínas, pero el hombre no tiene la capacidad para sintetizarlos a todos sino la mitad de ellos, por lo que se habla de aminoácidos *nutricionalmente esenciales y no esenciales*.²⁵

En la **figura 5** se indican los aminoácidos que se encuentran en las proteínas, el grupo I no poseen sustituyentes polares en la cadena lateral, grupo II sustituyentes polares no ionizables en la cadena, grupo III con aminoácidos de cadenas ácidas y el grupo IV con aminoácidos de cadenas básicas.²¹

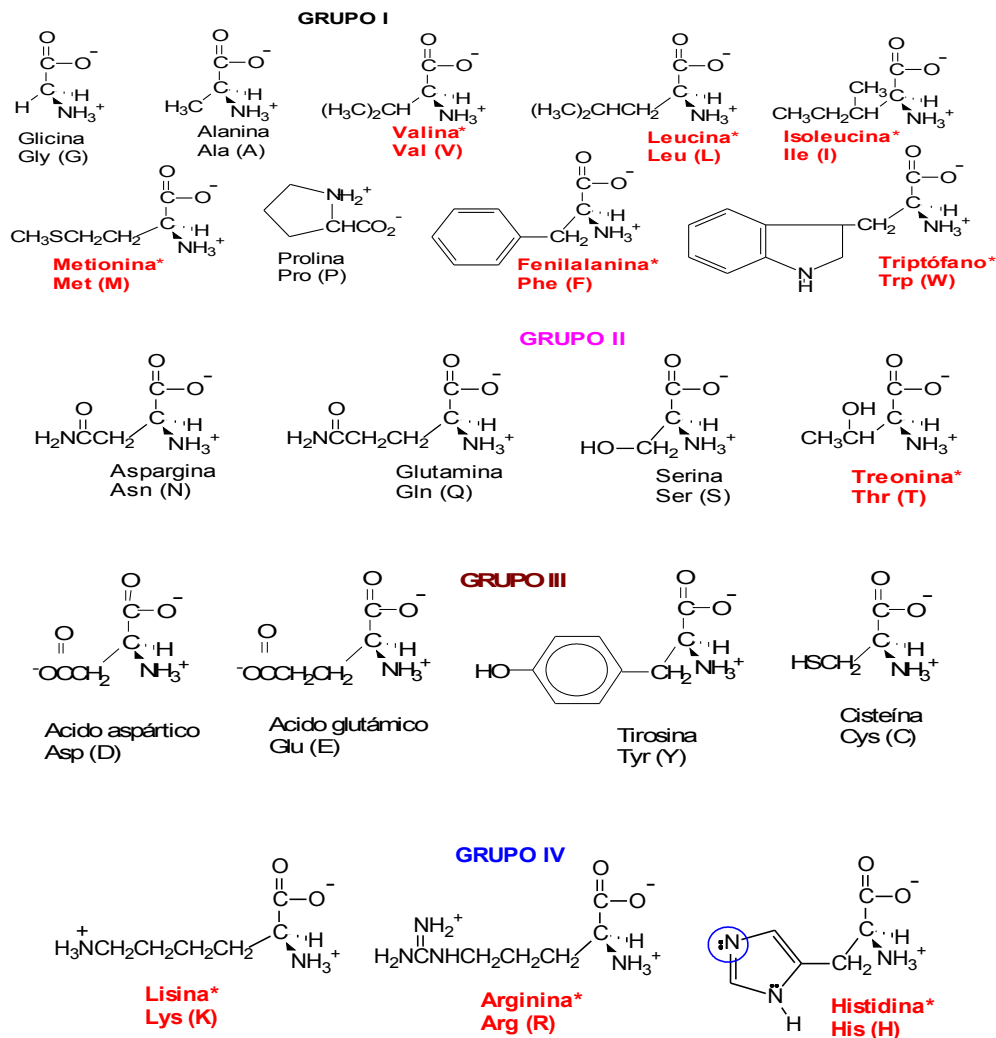


Figura 5. Aminoácidos que se encuentran en las proteínas.

Aminoácido esencial*²¹

Las basicidades relativas de un anión carboxilato y de un grupo amino indican que un aminoácido es en realidad un ion bipolar, también denominado *zwitterion*, en el

que el grupo amino y el grupo carboxilo están protonados. En medio ácido, el aminoácido posee una carga positiva y es un ácido diprótico. Por otra parte a pH elevado, el aminoácido posee una carga negativa neta y tienen dos puntos básicos que pueden ser protonados, se debe resaltar que los equilibrios anteriores indican que primero se protonará el grupo amino, después el carboxilato, lo que está de acuerdo con las basicidades relativas de los dos grupos. En un pH intermedio el aminoácido existe en forma *zwitterion*, sin carga neta, **figura 6.**²⁴

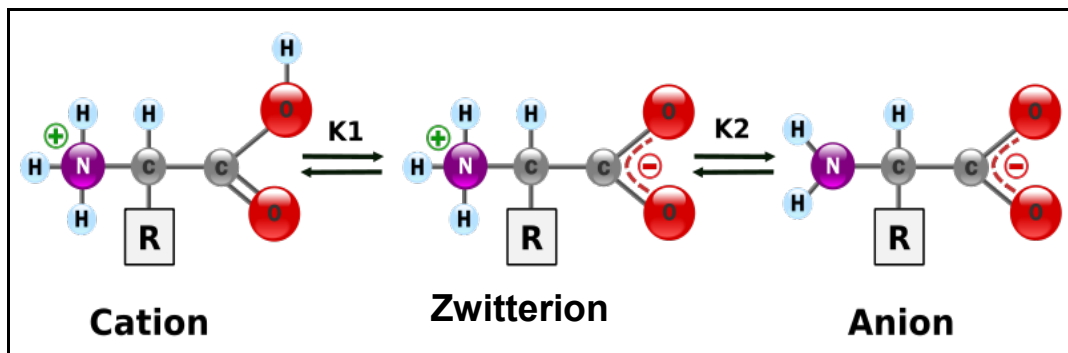


Figura 6. Esquema general del equilibrio de los aminoácidos.²⁴

I.2.1 La Arginina

La arginina [(Ácido 2-amino-5-diaminometilidenoamino pentanóico) ò (ácido α -amino- δ -guanidinovalerianico)²⁴, **figura 7**, símbolo Arg, de fórmula molecular $C_6H_{14}N_4O_2$, tiene un punto isoeléctrico de 10.74.

Es una de las biomoléculas primordiales, donde la cadena lateral está cargada positivamente a pH neutro. Es un aminoácido esencial, cristalino, incoloro, soluble en agua. La mayoría de las proteínas contienen cantidades considerables de este aminoácido. Tiene un grupo guanidino lo que lo hace el único aminoácido de origen proteico que contiene este grupo.²⁴

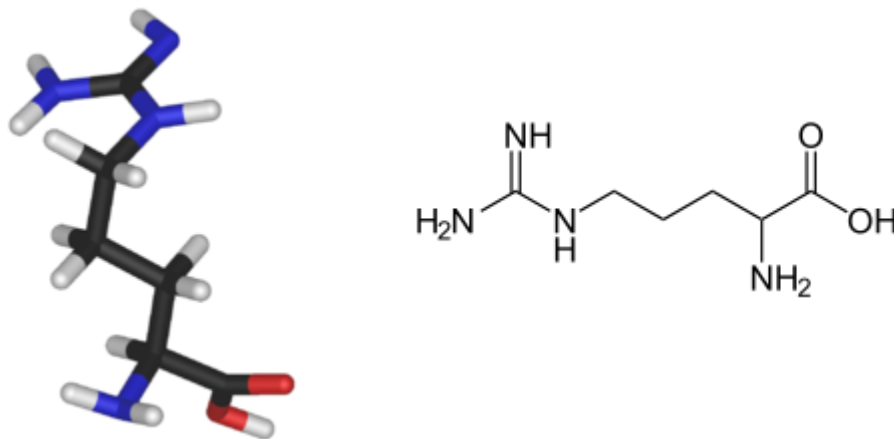


Figura 7. Estructura de la arginina.²³

La arginina es el precursor del óxido nítrico, una molécula de mensajero endógeno que participa en una variedad de endotelio mediada por los efectos fisiológicos en el sistema vascular, el óxido nítrico es una molécula de gas que penetra en las células y regula su funcionamiento, y puede ayudar a para controlar la presión

sanguínea, que el cuerpo utiliza para mantener los vasos sanguíneos dilatados, lo que permite que el corazón reciba suficiente oxígeno.²⁵ Estudios indican que la arginina puede ayudar a regular los niveles de colesterol.²⁶

Investigaciones indican que es un aminoácido indispensable para el mantenimiento de la homeostasis de las proteínas corporales y la nutrición en pacientes pediátricos con quemaduras severas. La respuesta metabólica de los niños parece ser cuantitativamente similar a la de pacientes adultos con quemaduras severas.²⁶

Este aminoácido básico participa en el ciclo de la urea, en una serie de reacciones de importancia fundamental en el uso del nitrógeno por parte de los seres vivos.²³ Es un metabolito intermediario, que hidroliza la urea y ornitina por la enzima arginasa. Igualmente se halla relacionada indirectamente con el ciclo del ácido cítrico y con la oxidación de moléculas de combustible para la obtención de energía.²⁷

Cantidades excesivas de arginina pueden dar lugar a una pérdida de lisina ya que ambas compiten por la reabsorción tabular.²⁸

En cuanto a la toxicidad de la Arginina, ha ocurrido que en personas con alergia conocida responden a una reacción alérgica fuerte luego de suministrársele una inyección de arginina, algunos de los signos de alergia son urticaria, picazón o falta de aire.²⁹

En estudios de hasta seis meses de duración, la arginina estuvo bien tolerada, si bien cabe la posibilidad de que algunas personas sufran efectos secundarios serios, pueden ocurrir molestias estomacales, incluyendo náuseas, dolores musculares o un mayor número de heces. Los asmáticos pueden sufrir un empeoramiento de los

síntomas si inhalan arginina, lo que puede estar vinculado a alergia. Otros posibles efectos secundarios son baja presión de la sangre y cambios en numerosas sustancias químicas y electrolitos en la sangre. Algunos ejemplos son potasio elevado, cloruro elevado, bajo sodio, bajo fosfato, nitrógeno ureico en sangre elevado y niveles elevados de creatinina.²⁹

En la **tabla 1** se presentan los valores de pK_a para la arginina reportados en la bibliografía en diferentes condiciones, medios iónicos y temperaturas.

Tabla 1. Valores de pK_a de la arginina reportados en la bibliografía.

Medio Iónico / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
KNO ₃ 0.15 M / 25 °C	-	9.11	-	30
I = 0.24 M / 30 °C	-	8.87	-	31
NaClO ₄ / 20 °C	2.19	9.21	-	32
No especifica/ 25 °C	-	9.04	-	33
No especifica	2.17	9.04	12.48	34
KCl 3.0 M / 25 °C	2.24 (2)	9.23 (2)	11.05 (7)	35

I.3 Complejos de vanadio (IV) con arginina

Hasta ahora no se han encontrado referencias acerca de estudios en disolución del sistema H^+ -V(IV)-arginina, lo que motiva a realizar este estudio.

I.4 Importancia del estudio de complejos de vanadio (IV)

Por mucho tiempo se ha diseñado, sintetizado y evaluado los complejos de oxovanadio (IV) con diversos ligandos orgánicos, esto con el fin de descubrir fármacos antidiabéticos que reemplacen parcial o totalmente, las inyecciones de insulina en el tratamiento de la diabetes mellitus tipo 1 o los fármacos orales hipoglicemiantes empleados generalmente en terapias combinadas para tipo 2.³⁶

El desarrollo de la química de coordinación del vanadio (IV) esta basada en nuevos agentes antidiabéticos de vanadio que resultaran efectivos a dosis bajas y alejadas del rango tóxico, donde la acertada acomplejación del oxovanadio (IV) con ligandos orgánicos mejoraría su bioabsorción y conduciría a un aumento en la potencia y eficiencia del catión vanadilo. El catión vanadilo es la especie dominante del vanadio a nivel intracelular, que es donde ejerce su efecto insulino-mimético³⁶. Un ejemplo de sales de vanadio utilizados como un sustituto de la insulina para pacientes diabéticos son el ortovanadato de sodio y sulfato de vanadilo ³⁷.

Por esta razón se ha abierto un novedoso campo de investigación orientado hacia los complejos de oxovanadio (IV) coordinados por ligandos orgánicos como metalofármacos antidiabéticos.

Igualmente se han realizado estudios del uso de compuestos, sales o complejos de vanadio fisiológicamente aceptables³⁷ donde el trabajo de investigación demuestra que en el caso de quemaduras de segundo y tercer grado, que dañan las estructuras presentes en la dermis como el plexo vascular profundo, los anexos pilosos (glándulas sebáceas) y las glándulas sudoríparas, los compuestos, sales y complejos de vanadio, cuando se administran por vía intravenosa, como el bis(maltolato) oxovanadio (IV) en una dosis única, se observa que estas estructuras dérmicas son protegidas de lesiones indirectas o secundarias. Además, las contracciones de cicatrices se reducen considerablemente y se nota una cicatrización más rápida³⁷.

Lo anteriormente descrito justificaría el interés en el estudio de formación de complejos de vanadio (IV) con Arginina.

II. FUNDAMENTO TEORICO

II.1. Ley de acción de masas

La ley de acción de masas establece que para una reacción reversible en equilibrio a una temperatura constante, una relación determinada de concentraciones de reactivos y productos, tienen un valor constante.

En disolución acuosa la interacción de varios reactivos, por ejemplo H, VO²⁺ y C⁻ para formar uno o varios complejos H_p(VO)_q(C)_r, brevemente (p,q,r), las cargas se omiten por brevedad, según el esquema general de reacciones [1], se cuantifica el equilibrio por la ley de acción de masas [2].



$$c_{pqr} = \phi_{pqr}^{-1} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [2]$$

Donde h, b, c son las concentraciones en equilibrio de los reactivos y $c_{pqr} = \phi_{pqr}^{-1} \beta_{pqr} h^p b^q c^r$, la concentración de equilibrio del complejo (p,q,r); ϕ_{pqr} el producto de los coeficientes de actividad del o de los complejos y β_{pqr} la constante de equilibrio respectivamente.

II.2. Escala de actividades

Desde los años cincuenta se ha impuesto el uso del método del medio iónico en el estudio de equilibrios en 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+} y HC y productos (p,q,r) mucho más baja que la de los iones del medio, es decir, K^+ y Cl^- , entonces es posible emplear concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas como la ley de acción de masas, la ecuación de Nernst, etc.³⁸

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.³⁸

III.3. Medidas de fuerzas electromotrices $emf(\text{H})$

La fuerza electromotriz de una pila es la diferencia de potencial existente entre sus electrodos a circuito abierto, es decir cuando por la misma no circula corriente.

La medida de la $emf(\text{H})$ 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. La concentración de los iones H^+ en equilibrio se determina mediante la pila [3], donde REF = KCl 3.0 M / KCl 3.0 M, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$, Pt.

REF // S / EV

[3]

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 //.

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

Ahora bien, en disoluciones que solo contengan ácido o base fuerte, se cumple el balance de H^+ [5].^{37,38}

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

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

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

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.³⁹

III. OBJETIVOS

III.1 Objetivo General.

Estudiar los sistemas H^+ - arginina y H^+ - V(IV) – arginina, mediante medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ a $25^\circ C$, utilizando como medio iónico inerte KCl 3.0 M.

III.2 Objetivos Específicos

Determinar las constantes de acidez para el sistema H^+ - arginina, empleando medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ en KCl 3.0 M a $25^\circ C$.

Determinar las constantes de estabilidad de los complejos obtenidos para el sistema H^+ -V(IV)-arginina, empleando medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ en KCl 3.0 M a $25^\circ C$.

IV. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

IV.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
 - $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 - Arginina Merck p.a
 - N_2 libre de CO_2
 - Agua tridestilada

A partir de los cuales se prepararon las siguientes disoluciones:

- ❖ **{mi}** \equiv disolución de medio iónico 3.0 M. Se emplearon por pesada de KCl seco a 110 °C, el cual se disolvió y aforó con agua en atmósfera de N_2 .
- ❖ **{H}** \equiv disolución de KCl 3.0 M y HCl 0.100 M. Se emplearon por pesada de KCl y adición de la ampolla de HCl; se aforó y fue normalizada frente a la disolución básica **{OH}**.
- ❖ **{OH}** \equiv disolución de KCl 3,0 M y KOH 0,100 M, igualmente por pesada de KCl y adición de la ampolla de KOH; se aforó en atmósfera de N_2 y fue normalizada frente a ftalato ácido de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$).
- ❖ El vanadio (IV) se empleó por pesada de la sal $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
- ❖ La arginina se empleó por pesada directa del producto comercial seco.

IV.2. Instrumentos de medida

La **figura 8**, muestra un esquema del equipo que se empleó.

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

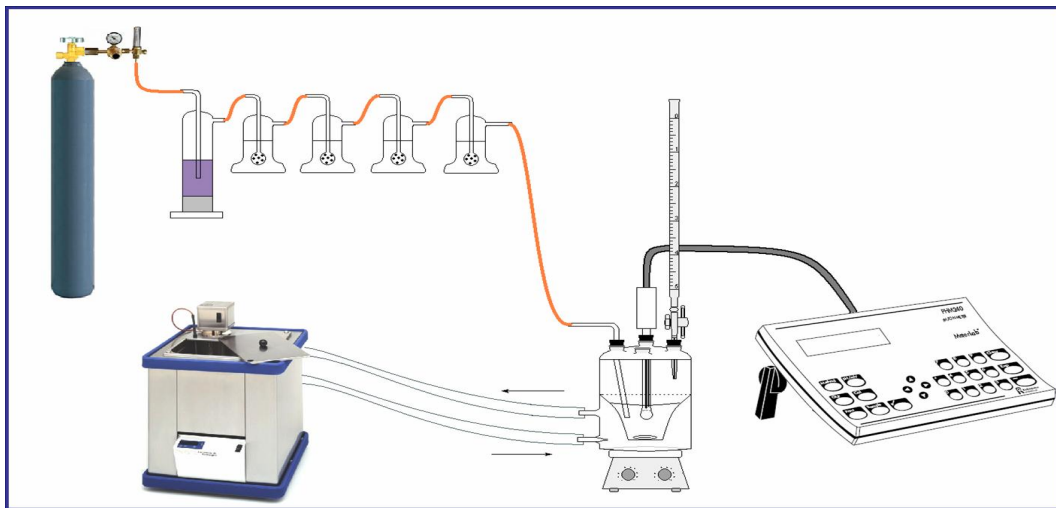


Figura 8. Esquema del equipo empleado.⁴⁰

IV.3. Procedimiento de medida

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

La disolución de reactor se mantuvo agitada bajo atmósfera de N_2 , libre de CO_2 y O_2 , burbujeando el gas a través de una serie de frascos lavadores que contienen disoluciones de V(II) en medio ácido y en presencia de Zn (Hg), HCl 0.1 M, KOH 0.1 M y KCl 3.0 M, con el fin de eliminar O_2 , impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico, respectivamente. Tanto el equipo, como el operador se mantuvieron en un ambiente termostatzado a 25.0 (1) °C.

Se realizaron varias series de experimentos, cada uno de los cuales se comprendió en dos etapas.

La *etapa 1* consistió en una titulación ácido-base fuerte, que permitió determinar los parámetros E_o y J de la pila [3]. Para lo cual una alícuota de la disolución **{H}** fue valorada por adiciones sucesivas de la disolución **{OH}** hasta la neutralidad. Luego, sin sacar el electrodo del reactor, a fin de evitar cambios en los parámetros E_o y J , se realizó la *etapa 2*, añadiendo los reactivos apropiados y seguidamente, se procedió a la valoración por adiciones sucesivas desde una bureta, de las disoluciones **{H}** u **{OH}** según convino, para así determinar las constantes de equilibrio para cada especie de los sistemas H^+ - arginina y H^+ - V(IV) – arginina, respectivamente.

IV.3.1 Estudio del sistema H^+ - arginina

Una vez realizada la *etapa 1*, se continuó la *etapa 2*, añadiendo una cantidad previamente pesada del ligando, tal que su concentración estuviese entre 6 y 7 mM y se valoró con adiciones sucesivas de las disoluciones **{H}** ó bien, **{OH}**, según convino. De esta manera se obtuvieron una serie de datos, con los cuáles se determinaron los valores de pK_a del aminoácido^{40,41}

IV.3.2 Estudio del sistema H^+ - V(IV)- arginina

En el estudio del sistema H^+ - V(IV)- arginina, después de culminar la *etapa 1*, en la *etapa 2* se agregó una cantidad pesada del ligando, tal que su concentración estuviese alrededor de 10, 20 y 40 mM, según relación ligando/metál, y al disolverse éste completamente, se añadió una cantidad de disolución **{H}** y luego se agregó una cantidad pesada de $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ tal que su concentración estuviese entre 5 y 6 mM, añadiendo entonces desde una bureta porciones de la disolución **{OH}**, con la finalidad de determinar la estequiometría (p, q, r) y las constantes de estabilidad β_{pqr} de las especies formadas.⁴⁰

La cantidad de ligando agregada al reactor por pesada directa dependía de la relación arginina/metál utilizada, donde estas fueron 2, 4 y 8.

IV.4. Tratamiento de datos ⁴²

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.^{42,43}

Para la *etapa 1* se minimizara la función [7] para obtener así los valores definitivos de E_o y J de la pila [3].

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad [7]$$

El nivel de reacción utilizado en el tratamiento de los datos de la etapa 2 fue $H^+ - C^-$ para el sistema H^+ - arginina y $H^+ - VO - C^-$ para el sistema H^+ - V(IV)- arginina.

Los datos de la etapa 2 serán analizados mediante el programa LETAGROP^{42,43} minimizando la función [8] y [9], donde $\theta_B = (H - h) / B$ y $\theta_c = (H - h) / C$ es el n° medio de protones asociados por mol de metal y ligando, respectivamente.

$$U_2 = \sum (\theta_c - \theta_c^*)^2 \quad [8]$$

La variable θ_c^* representa los correspondientes valores teóricos calculados según el modelo de nk especies $(p, q, r, \beta_{pqr})_{nk}$ y $(p, q, \beta_{pq})_{nk}$ en cada caso.

La etapa 2 para sistemas H^+ -metal-ligando, podemos minimizar además de la función U_2 , las funciones U_3 [9], U_4 [10], U_5 [11] y U_6 [12] utilizando los valores tanto experimentales como los teóricos para cada función, con estas función se obtiene un mínimo cuando las funciones experimental y teóricas están perfectamente superpuestas,

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

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

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

$$U_6 = \sum (E - E^*)^2 \quad [12]$$

Las funciones fondoⁱ θ_{Bf} [10], y θ_{Cf} [11], consideran el número medio de moles de protones asociados por mol de metal y ligando respectivamente, restando las contribuciones a la concentración de H^+ en equilibrio h , debidas a las reacciones propias de ligando y las reacciones de hidrólisis del ión metálico.

Puesto que las sumas de mínimos cuadrados [7], [8] y [9] se pueden considerar una función [13] de las constantes de estabilidad β_{pqr} y de los posibles errores sistemáticos cometidos en la determinación de los parámetros E_o y J de la ecuación [4] o bien, en las

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

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 $(p,q,r,\beta_{pqr})_{nk}$ que en el último término, incluya todas las especies razonablemente posibles, hasta alcanzar un mínimo para [10] o bien, para la desviación típica o estándar, siendo n el número de puntos experimentales.

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{n - nk}} \quad [14]$$

V. RESULTADOS Y DISCUSION

V.1 Sistema H⁺ - arginina

En la **figura 9** se indica el diagrama de θ_c (pH), donde se muestra en la curva un buen ajuste entre los datos experimentales, representados por los puntos, y el modelo propuesto representado por líneas de trazo continuo.

Aquí se deduce que en el intervalo $2 \leq pH \leq 3.5$, se encuentra la especie protonada H_3C^+ , para el intervalo de $4 \leq pH \leq 8$ se forma la especie protonada H_2C^+ , la especie neutra HC el intervalo de $8.5 \leq pH \leq 11$ y cuando pierde el protón a $pH \geq 11$ forma la especie C^- .

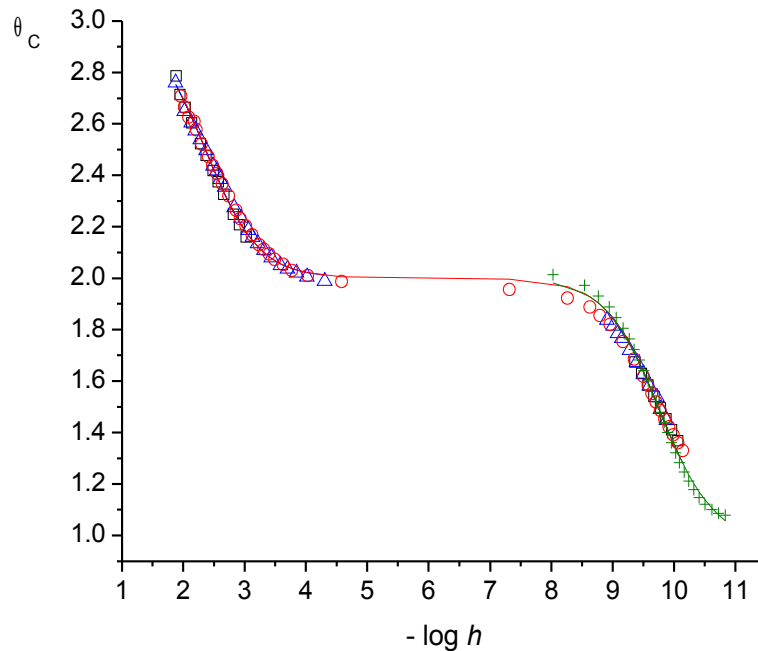


Figura 9. Curva θ_c y pH para el sistema H^+ - arginina, obtenido utilizando KCl 3.0 M como medio iónico a $25\text{ }^\circ\text{C}$, mediante $emf(H)$.

En la **tabla 2** se resume los valores de las constantes de acidez para el sistema H^+ - arginina. Los valores de pK_{a1} representan la disociación del grupo carboxílico, el pK_{a2} la disociación del grupo amino y el pK_{a3} la disociación del grupo guanino.

Tabla 2. Valores de pK_a para el sistema H^+ - arginina, obtenido en KCl 3.0 M a 25 °C.

Reacción	$pK_a (3\sigma)$
$H_3C^+ \rightleftharpoons H_2C^+ + H^+$	2.36 (2)
$H_2C^+ \rightleftharpoons HC + H^+$	9.74 (2)
$HC \rightleftharpoons C^- + H^+$	12.56 (2)
Dispersión $\sigma(\theta_c)$	0.02 ₁

La **figura 10** nos muestra el diagrama de distribución de especies para la arginina construido a partir de los datos experimentales y las constantes obtenidas, donde se representan las concentraciones analíticas de protón y el aminoácido.

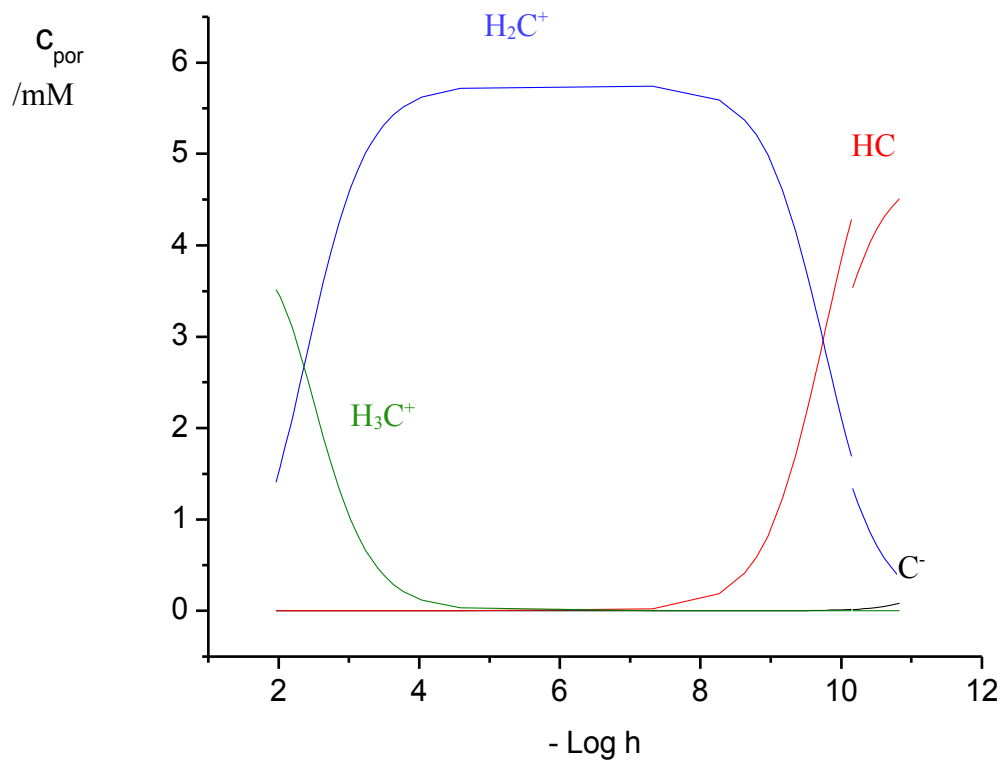


Figura 10. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - arginina.

Como se observa en la **figura 10**, en el intervalo $2 \leq pH \leq 2.5$ la especie mas abundante es H_3C^+ , mientras que para la zona $2.5 \leq pH \leq 9.7$ predomina H_2C^+ , a $pH \geq 9.7$ predomina HC y a $pH > 10.1$ comienza aparecer la especie C^- .

A modo comparativo, en la **tabla 3** se reúnen los valores de pK_a reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo.

Tabla 3. Tabla comparativa de los pK_a de la arginina reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo.

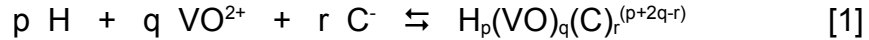
Medio Ionico / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
KNO ₃ 0.15 M / 25 °C	-	9.11	-	30
I = 0.24 M / 30 °C	-	8.87	-	31
NaClO ₄ / 20 °C	2.19	9.21	-	32
No especifica/ 25 °C	-	9.04	-	33
No especifica	2.17	9.04	12.48	34
KCl 3.0 M / 25 °C	2.24 (2)	9.23 (2)	11.05 (7)	35
KCl 3.0 M / 25 °C	2.36 (2)	9.74 (2)	12.56 (2)	Este trabajo
KCl 3.0 M / 25 °C	2.35 (5)	9.64 (5)	12.60 (3)	Carrillo + Este trabajo

Los valores de las constantes ácidas obtenidas son comparables con los resultados en trabajos previos, algunas de las diferencias observadas se deben al medio iónico usado.

En la **tabla 3**, también se observan los valores de las constantes ácidas obtenidas tomando en cuenta los resultados experimentales de **Carrillo** y los de este trabajo juntos.

V.2 Sistema H^+ - V(IV)- arginina

Los datos potenciométricos del sistema H^+ - V(IV)- arginina fueron analizados considerando la reacción general [1]



En las **figuras 11, 12, 13, 14 y 15** se muestran los resultados en la forma $\theta_c(pH)$, $\theta_{Cf}(pH)$, $\theta_B(pH)$, $\theta_{Bf}(pH)$ y $E(v)$, del sistema H^+ - V(IV)- arginina.

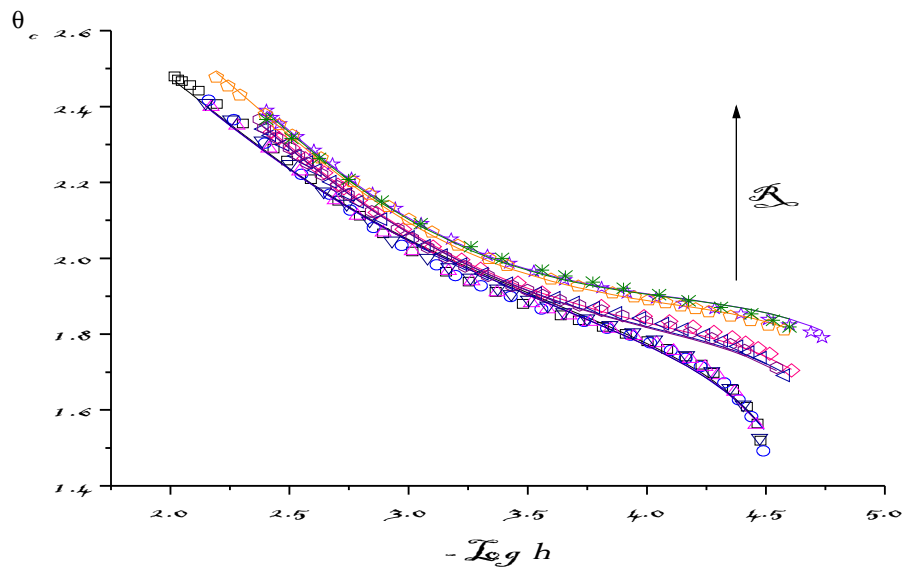


Figura 11. Datos $\theta_c(pH)$ del sistema H^+ - V(IV)- arginina (KCl 3.0 M, 25 °C),
 $R = 2, 4$ y 8.

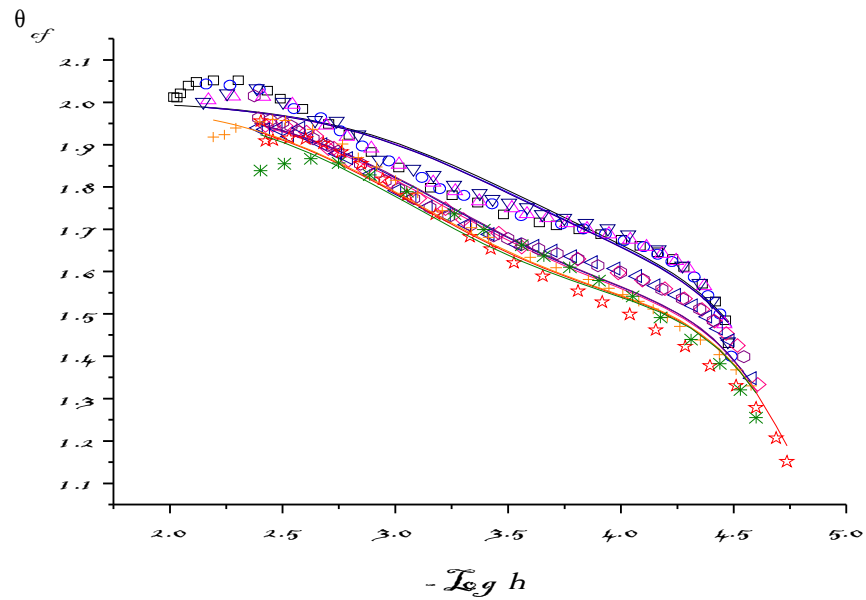


Figura 12. Datos $\theta_{cf}(pH)$ del sistema H^+ -V(IV)- arginina (KCl 3.0 M, 25 °C),
 $R = 2, 4$ y 8.

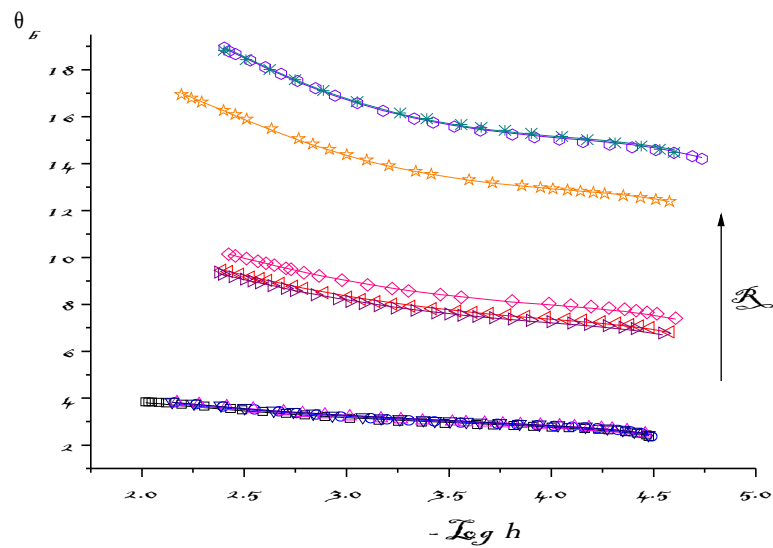


Figura 13. Datos θ_B (pH) del sistema H^+ - V(IV)- arginina (KCl 3.0 M, 25 °C),
 $R = 2, 4$ y 8.

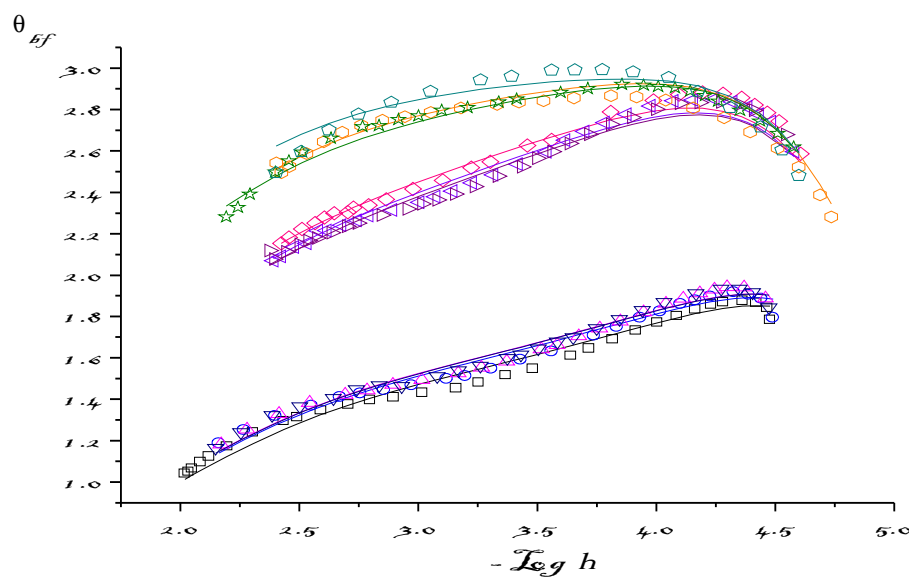


Figura 14. Datos θ_{Bf} (pH) del sistema H^+ -V(IV)- arginina (KCl 3.0 M, 25 °C),
 $R = 2, 4$ y 8.

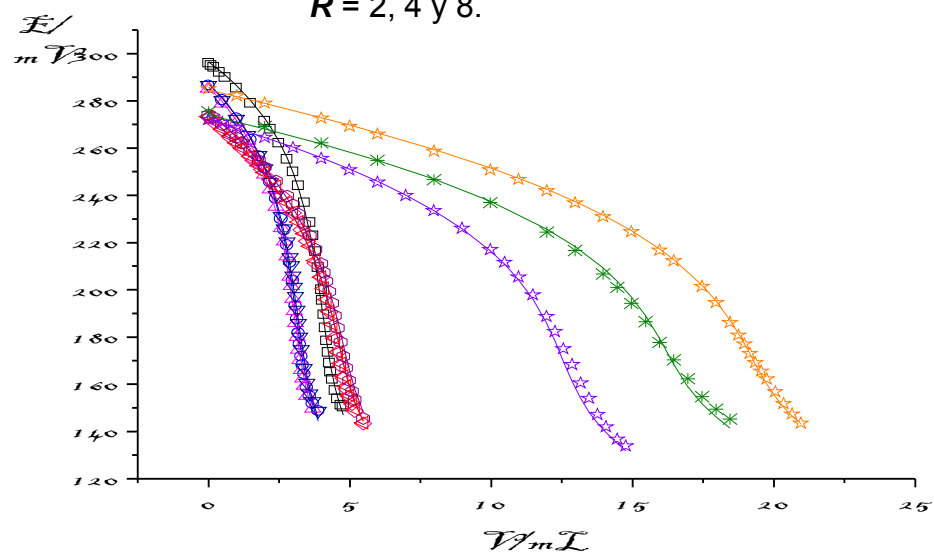


Figura 15. Datos E (V) del sistema H⁺- V(IV)- arginina (KCl 3.0 M, 25 °C),
 $R = 2, 4$ y 8 .

En la figura **11** y **13**, cuando R aumenta las curvas se separan indicando que se están formando compuestos más estables y fuertes.

El análisis de los datos mediante el programa computacional LETAGROP^{42,43}, indica la formación de los complejos $[\text{H}_2\text{VOC}]^{3+}$, $[(\text{OH})_2\text{VO}(\text{HC})]$, $[\text{H}_4\text{VOC}_2]^{4+}$, $[\text{H}_3\text{VOC}_2]^{3+}$ y $[(\text{OH})\text{VO}(\text{HC})_2]^+$ con la Arginina.

En la **tabla 4** se muestra los valores de $\text{Log } \beta_{\text{pqr}}$ del sistema H⁺- V(IV)- arginina, obtenido empleando medidas $emf(\text{H})$ en KCl 3.0 M a 25 °C, donde se observa una gran correlación entre las constantes obtenidas utilizando diferentes funciones, notando una mejor dispersión en el caso de θ_{C} y θ_{Bf}

Tabla 4. Valores de las constantes de formación β_{pqr} para el sistema H⁺- V(IV)- arginina, en KCl 3.0 M a 25 °C.

Especies	pqr	Log β_{pqr} (3σ)				
		θ_{C}	θ_{Bf}	θ_{B}	θ_{A}	θ_{A^*}
$[\text{H}_2\text{VOC}]^{3+}$	2 1 1	25.00 (3)	25.01 (3)	25.01 (3)	24.94 (3)	25.06 (3)
$[(\text{OH})_2\text{VO}(\text{HC})]$	-1 1 1	10.3 <10.6	10.0 <10.4	9.8 <10.4	-	9.5 <10.6
$[\text{H}_4\text{VOC}_2]^{4+}$	4 1 2	48.7 (2)	48.86 (8)	48.87 (8)	48.84 (9)	48.88 (1)
$[\text{H}_3\text{VOC}_2]^{3+}$	3 1 2	45.96 (3)	45.96 (2)	45.96 (2)	45.93 (2)	45.99 (2)

$[(\text{OH})\text{VO}(\text{HC})_2]^+$	1 1 2	36.06 (6)	36.18 (4)	36.18 (4)	36.14 (6)	36.20 (5)
$\sigma(\theta_c)$	-	0.014 ₆	-	-	-	-
$\sigma(\theta_B)$	-	-	0.042 ₀	-	-	-
$\sigma(\theta_{cf})$	-	-	-	0.042 ₁	-	-
$\sigma(\theta_{Bf})$	-	-	-	-	0.031 ₈	-
$\sigma(E)$	-	-	-	-	-	2.479 ₂

Finalmente, las **figuras 16, 17 y 18** se presentan los diagramas de distribución de especies para las relaciones $R = 2, 4$ y 8 .

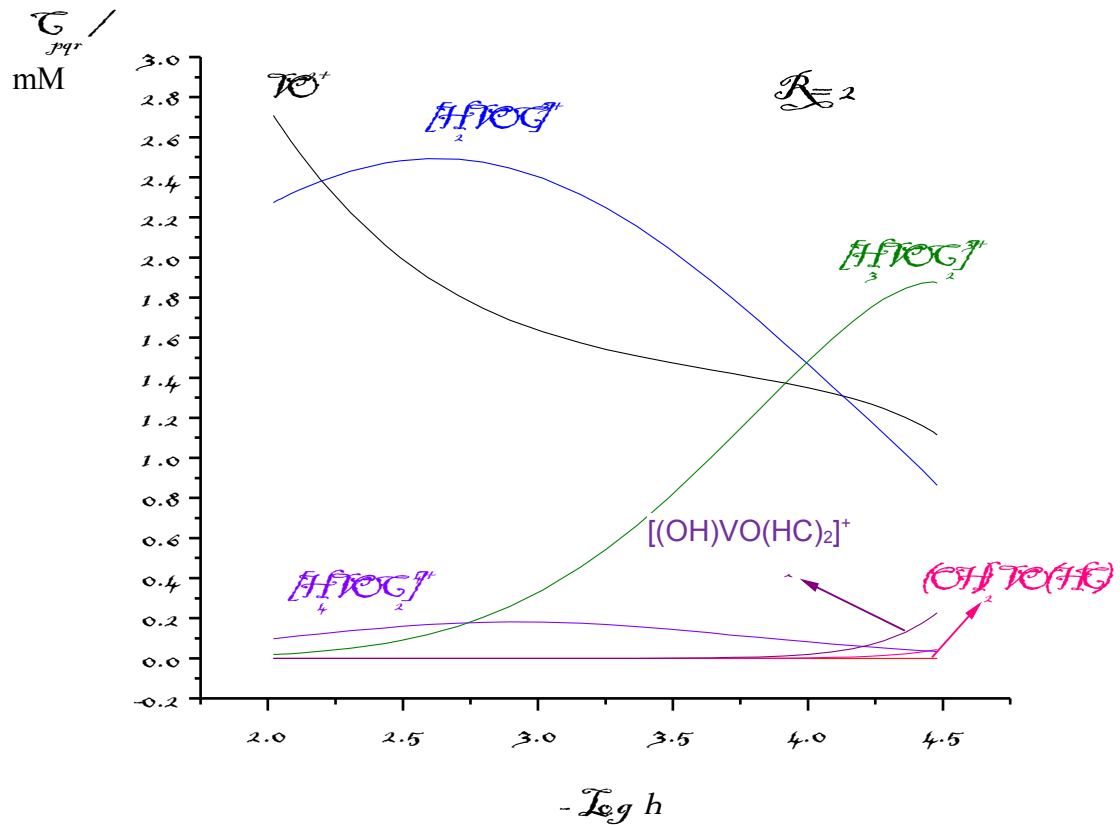


Figura 16. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V(IV)- arginina, $R = 2$.

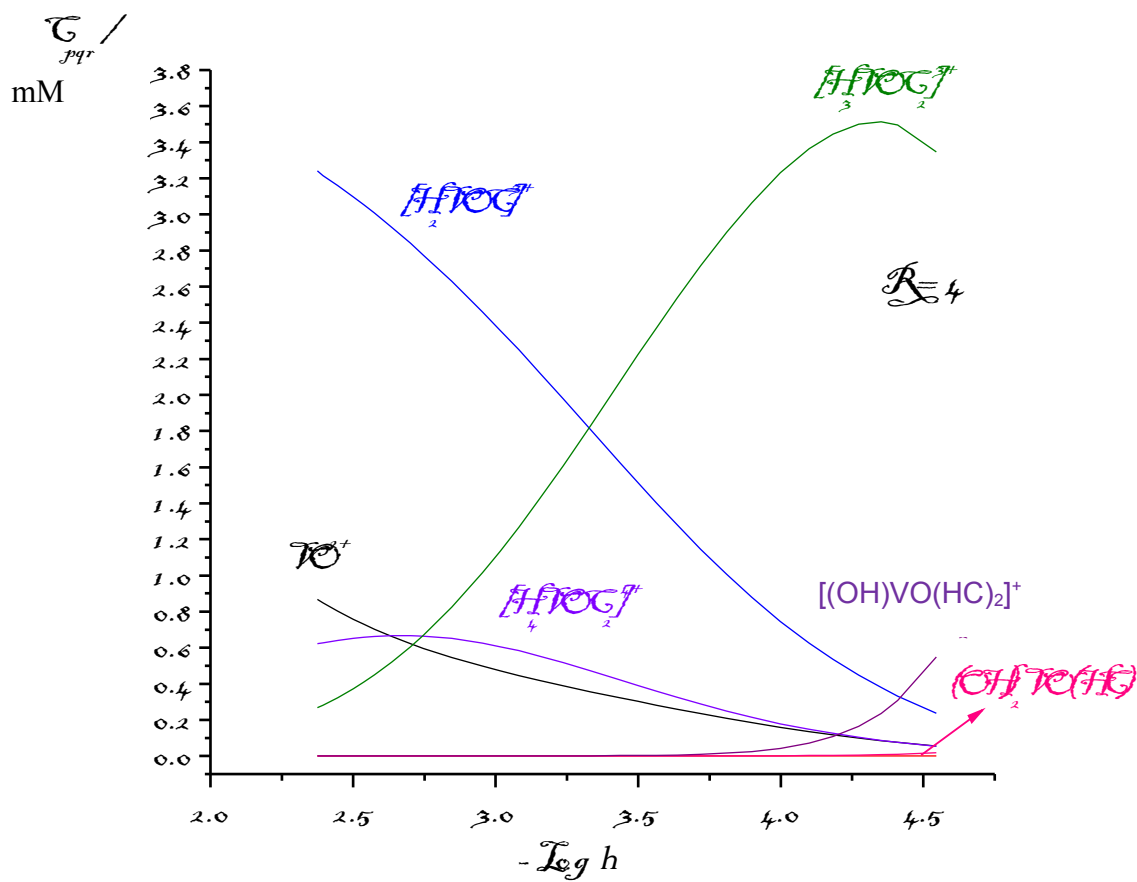


Figura 17. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - V(IV)- arginina, $R = 4$

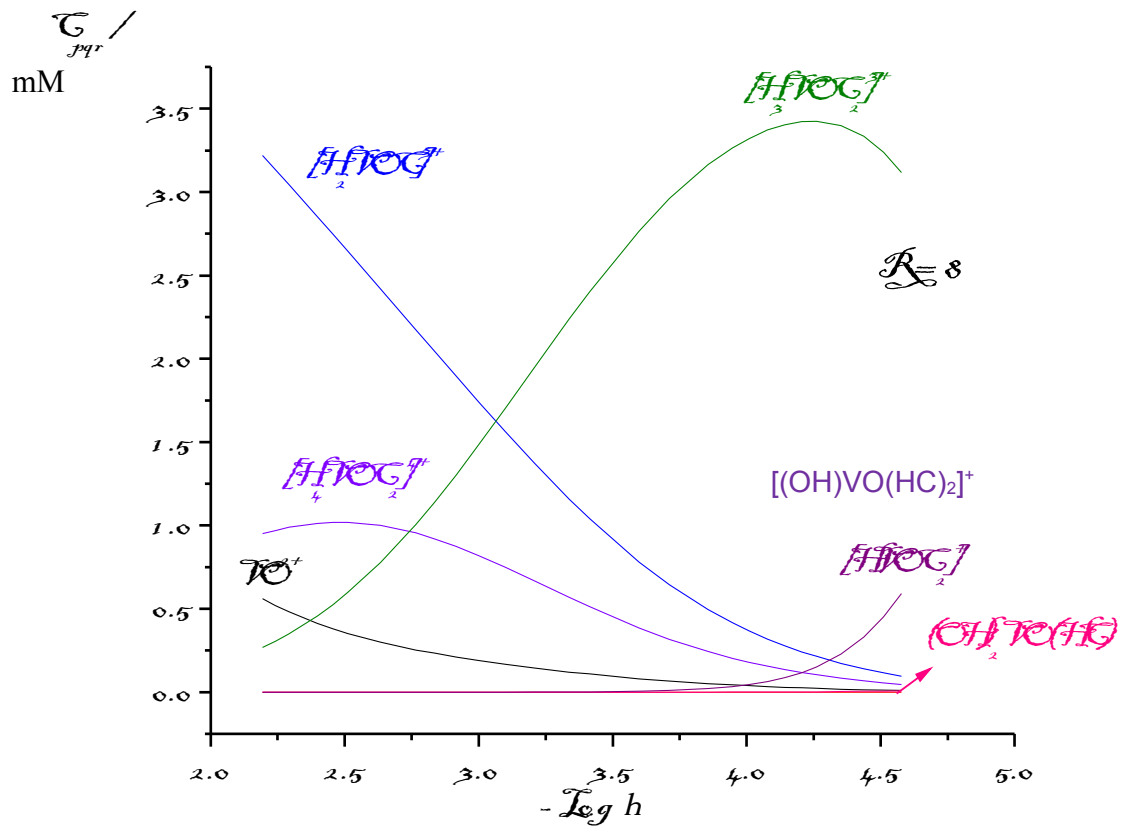


Figura 18. Diagrama de distribución de especies del sistema H⁺- V(IV)- arginina, **R = 8.**

En la **figura 16** se aprecia que el complejo ácido $[H_2VOC]^{+3}$ predomina en un intervalo de $2 \leq pH \leq 4$, el complejo $[H_3VOC_2]^{+3}$ predomina a $pH > 4$, el complejo $[H_4VOC_2]^{+4}$ se forma en menores concentraciones; pero en el intervalo de pH de 2 a 4

esta concentración prácticamente permanece constante. Para los complejos $[(\text{OH})\text{VO}(\text{HC})_2]^+$ y $[(\text{OH})_2\text{VO}(\text{HC})]$ a $pH > 4$ se forman en menor cantidad.

Para **figura 17** tenemos que predomina el complejo $[\text{H}_2\text{VOC}]^{+3}$ en valores de pH 2.3 a 3.5, el complejo $[\text{H}_3\text{VOC}_2]^{+3}$ abunda en valores de pH 3.5 a 4.5, el complejo $[\text{H}_4\text{VOC}_2]^{+4}$ aumenta su concentración considerablemente en $pH \leq 2.8$. Para los complejos $[(\text{OH})\text{VO}(\text{HC})_2]^+$ y $[(\text{OH})_2\text{VO}(\text{HC})]$ siguen formándose en menor concentración a $pH > 3.5$, donde en el caso del complejo $[(\text{OH})\text{VO}(\text{HC})_2]^+$ aumenta levemente.

La especie predominante en el intervalo $2.3 \leq pH \leq 3.1$ es el complejo $[\text{H}_2\text{VOC}]^{+3}$ (**figura 18**), el complejo $[\text{H}_3\text{VOC}_2]^{+3}$ abunda en el intervalo de $3.2 \leq pH \leq 4.5$, el complejo $[\text{H}_4\text{VOC}_2]^{+4}$ continúa apareciendo en concentraciones discretas a $pH \leq 2.8$. Para los complejos $[(\text{OH})\text{VO}(\text{HC})_2]^+$ y $[(\text{OH})_2\text{VO}(\text{HC})]$ se forman a bajas concentraciones a $pH > 3.5$.

A medida que se va aumentando el valor de **R**, disminuye la concentración del complejo $[\text{H}_2\text{VOC}]^{+3}$ y aumenta la concentración del resto de las especies. En todos los casos se observa que la cantidad de metal libre va disminuyendo a medida que se aumenta la relación **R**.

V.3 Estructuras de los complejos

Empleando el programa de *modelización* molecular HyperChem⁴⁴ fueron construidas las estructuras de los complejos formados.

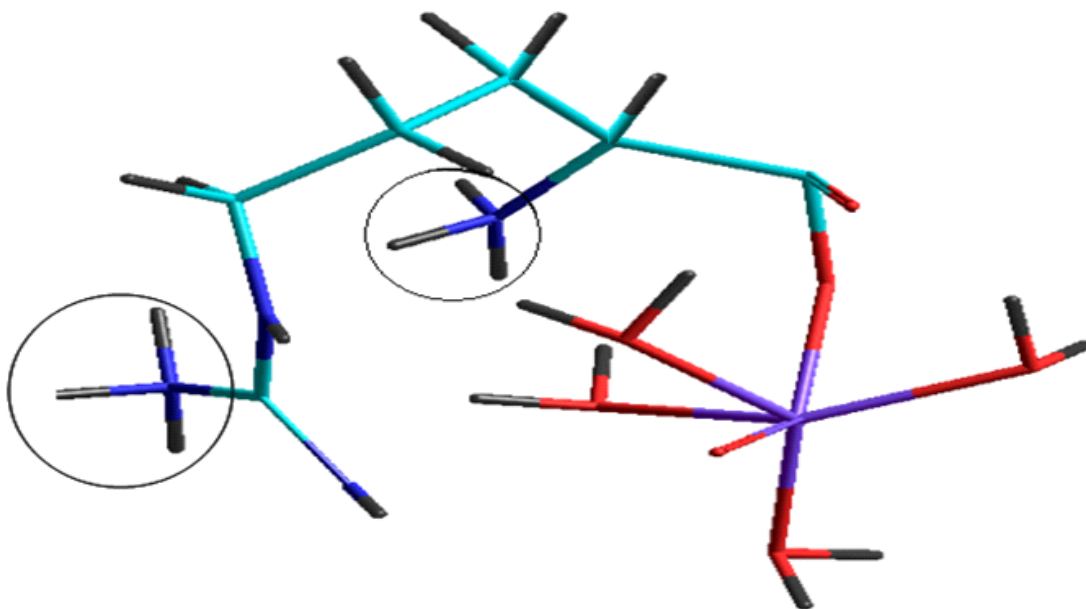


Figura 19. Complejo $[H_2VOC]^{3+}$

Para el complejo $[H_2VOC]^{3+}$ (**figura 19**), se puede observar que la arginina se encuentra coordinada por el oxígeno del grupo carboxílico, actuando como ligando monodentado, de igual manera que el grupo amino como el grupo guanino se hallan protonados.

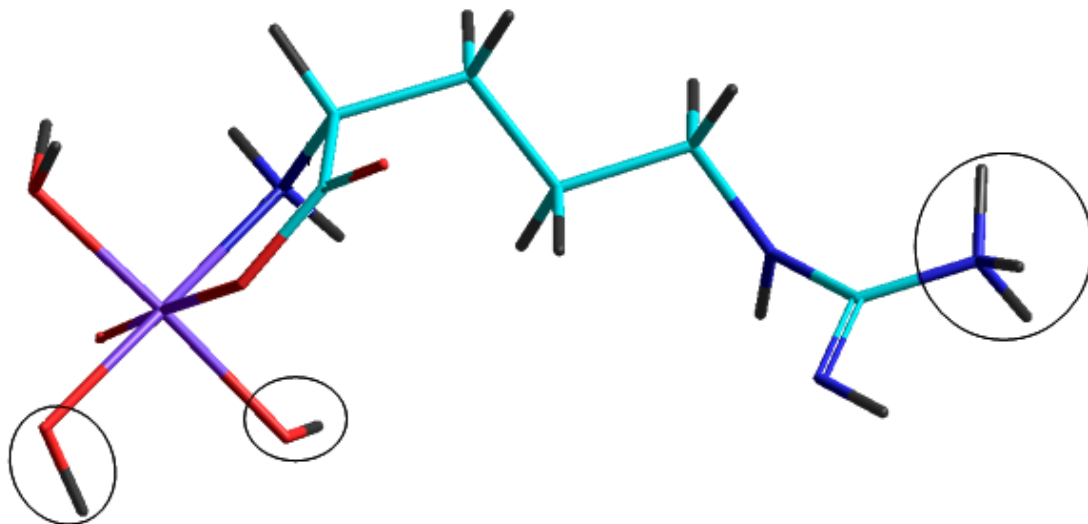


Figura 20. Complejo $[(OH)_2VO(HC)]$

Como lo muestra la **figura 20** en el complejo $[(OH)_2VO(HC)]$ la arginina actúa como ligando bidentado, coordinándose por el oxígeno carboxílico como por el átomo de nitrógeno del grupo amino formando un anillo quelato de cinco miembros. De igual manera se observa la pérdida de un protón en dos de las moléculas de agua unidas al metal quedando dos grupos hidroxilo.

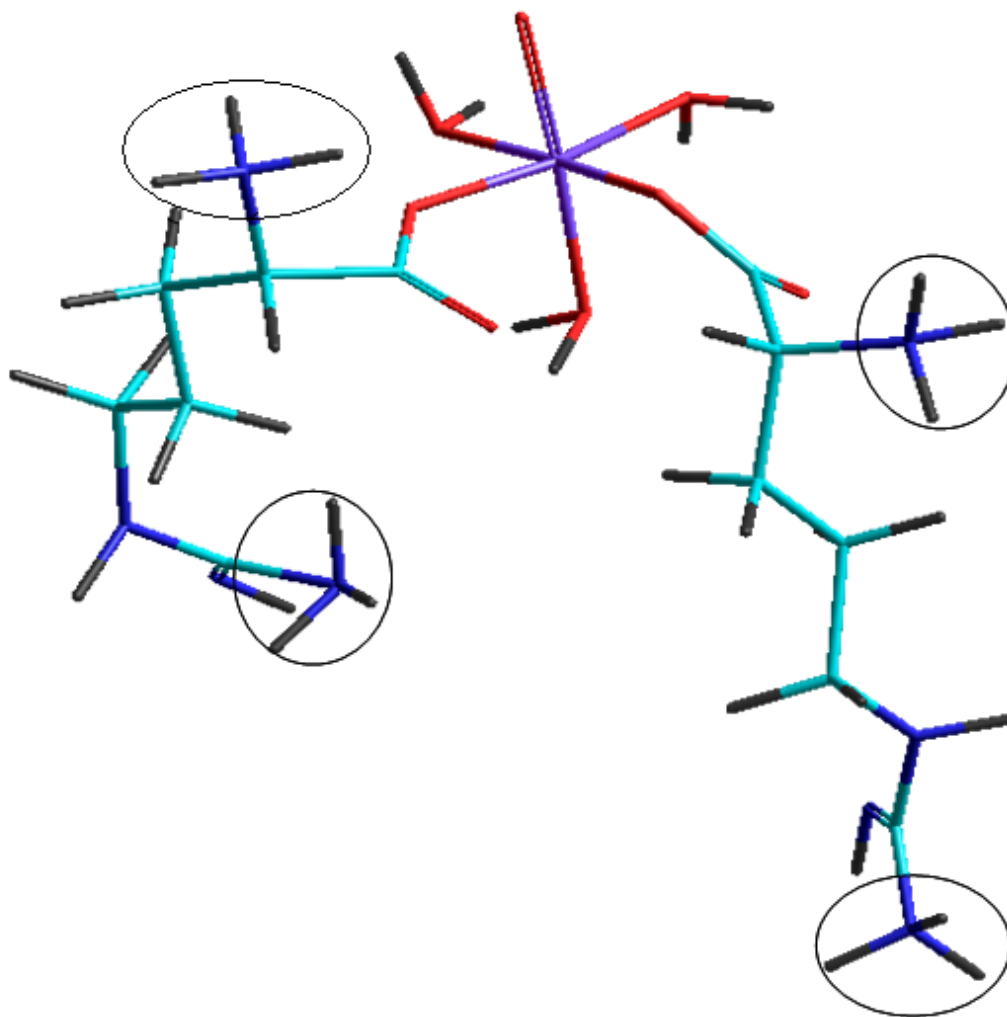


Figura 21. Complejo $[H_4VOC_2]^{4+}$

Para el caso de la estructura propuesta para el complejo $[H_4VOC_2]^{4+}$ (**figura 21**) se puede observar que dos moléculas de arginina se coordinan de forma independiente al metal por el oxígeno carboxílico de cada una, donde se encuentran protonadas los nitrógenos del grupo amino y guanino de las moléculas de arginina.

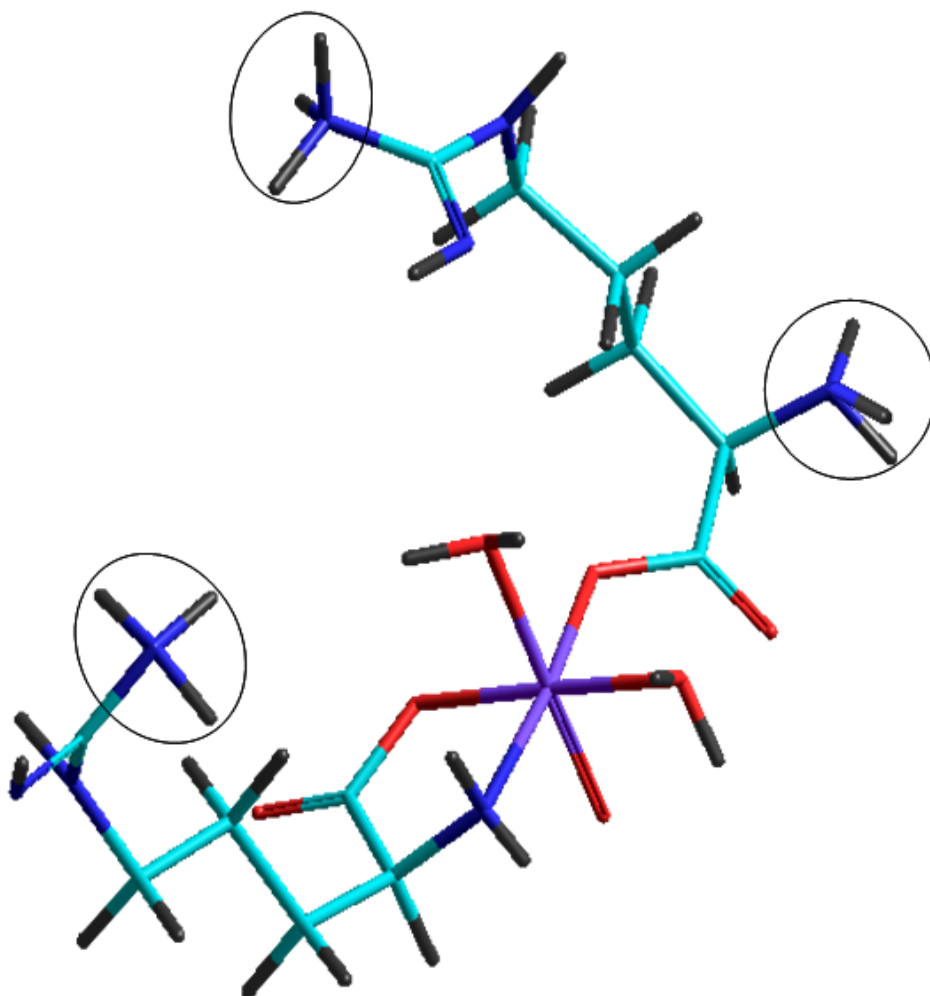


Figura 22. Complejo $[H_3VOC_2]^{3+}$

Para el complejo $[H_3VOC_2]^{3+}$ (**figura 22**), dos moléculas de arginina participan en la formación de este complejo, una actúa como ligando bidentado y la otra como ligando monodentado, donde para la arginina bidentada se coordina por el oxígeno carboxílico como por el átomo de nitrógeno del grupo amino formando un anillo de cinco miembros muy estable. En el caso de la arginina monodentada se coordina solo por el oxígeno unido al grupo carboxílico.

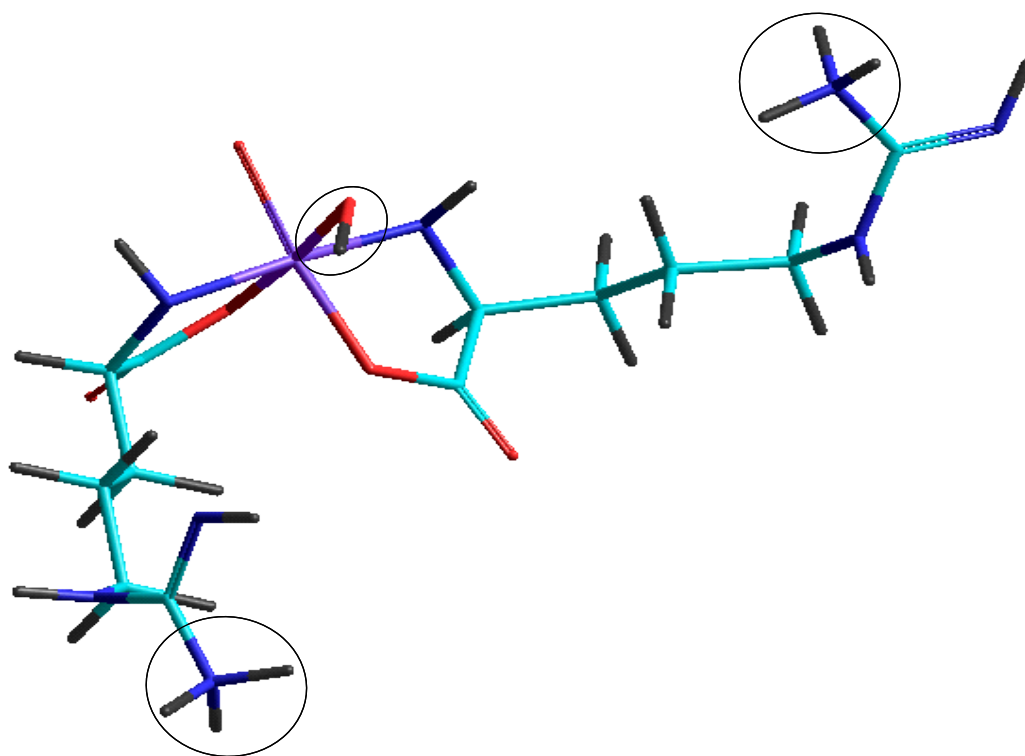


Figura 24. Complejo $[(OH)VO(HC)_2]^+$

Para este complejo $[(OH)VO(HC)_2]^+$ (**figura 23**), dos moléculas de arginina actúan como ligandos bidentados donde cada una de ellas se coordina por el oxígeno carboxílico y por el átomo de nitrógeno del grupo amino formando un anillo quelato estable de cinco miembros. ya que se coordinan dos moléculas del ligando al centro metálico y ocurre la pérdida del protón de la única molécula de agua unida al metal, quedando un grupo hidroxilo.

VI. CONCLUSIONES

- ✓ Se determinaron las constantes de acidez para la arginina, mediante medidas de *emf* (H), utilizando como medio iónico KCl 3.0 M a 25°C, $pK_{a1} = 2.36$ (2), $pK_{a2} = 9.74$ (2). y $pK_{a3} = 12.56$ (2),

- ✓ Se determinaron las constantes de formación de los complejos de V(IV) con la Arginina, incluye a las especies $[H_2VOC]^{+3}$ $\text{Log } \beta_{pqr} = 25.00$ (3), $[(OH)_2VO(HC)]$ $\text{Log } \beta_{pqr} = 10.3 < 10.6$, $[H_4VOC_2]^{+4}$ $\text{Log } \beta_{pqr} = 48.7$ (2), $[H_3VOC_2]^{+3}$ $\text{Log } \beta_{pqr} = 45.96$ (3), y $[(OH)VO(HC)_2]^+$ $\text{Log } \beta_{pqr} = 36.06$ (6).

VII. BIBLIOGRAFIA

1. **J.L.Gutierrez** *Consultor Didáctico Areas., Física y Química*, Editorial: Planeta, Colombia p.253. (1993),
2. **A. Romero y A. Leon** *La Biblia de la Física y de la Química*, Editorial: Letrarte Colombia p.883. (2006),
3. **F. Cotton y G. Wilkinson.**, *Advances Inorganic Chemistry*, 5th Ed, Editorial : Limusa, México version español p.841. (1988),
4. **R. D. Gillard and J.A. Mc.Cleverty:** *Comprehensive Coordination Chemistry*, 3, 454 (1987).
5. **D. Richens, C. Chem,** *The Chemistry of Aqua Ions*, John Willey and Sons, New York, pp. 197-201, (1976).
6. **M.L. Araujo:** *Complejos de vanadio y ácidos aminopolicarboxílicos. 1. Sistema H^+ - VO^{2+} - NTA*, T.E.G, Facultad de Ciencias, UCV (1986).
7. **M.L Cuencas,** *Complejos de oxovanadio(IV) con arilhidrazidas y aroilhidrazonas*, TD. Universidad Computense de Madrid (1994).
8. **J.J. Selbin. L.H. Holmes,** S.P. Mc Clynn; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25 p.1359 (1963).
9. **N.D. Chasteen, R,L. Belford, J.C. Paul;** *Inorg. Chem*, 8, p. 408 (1969).
10. **J. Selbin, G. Maus, RL. Johnson;** *J. Inorg. Nucl. Chem.* 29, p.1735 (1967).
11. **J. Martínez, R. Lozano, A. Martínez,** Doadrio; *An. Quim.* 79B, p. 486 (1983) y p. 1271 (1984).
12. **C.J. Ballhausen, H.B. Gray;** *Inorg. Chem.*; 1, p.111 (1962).
13. **Biradar, V.L. Roddabasanagoudar, T.M. Aminabhavi;** *Polyhedron* 3 p. 575 (1984).
14. **D.N. Sathyanairayana, C.C. Patel;** *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 p.2277 (1966).
15. **J.C. Bailar.,** *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 3, p. 514, (1973)

16. **J.M. Goncalves.**, *Termodinámica del sistema vanadio (IV)-acetilacetona (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG, LES, Facultad de Ciencias, UCV (1973)
17. **Ch. Baes y R. Mesmer.**, The Hidrolysis of Cations, John Willey & Sons, Nueva York p.199 (1976),
18. **M.L. Araujo**, Termoquímica del Vanadio(V) en Solución, Tesis Doctoral, CES, Facultad de Ciencias, UCV (1991).
19. **S. Mateo y F. Brito**, *An. Quím. (Madrid)*, 68, p. 37 (1972).
20. **J.J Rodriguez y M.A Altamirano**, *Rev. Int. Contaminación. Ambient.* 22 (4) p. 173-189, (2006)
21. **J. Fruton y S. Simmonds**, Bioquímica General, Edición en español, Barcelona, p.73. (1961),
22. **S. Ege.**, Química Orgánica, tomo 2, Reverte, España p.1198 (2000),
23. **D. Marcano y L. Cortes.**, Fundamentos de Química Orgánica, p. 561(1998),
24. **L. Lehninger.** Bioquímica., Las Bases Moleculares de la Estructura y Función Celular. Ed. Omega Casanova Barcelona (1973).
25. **A. Wolf, C. Zalpour, G Theilmeier;** *Dietary J Am Coll Cardiol.*, vol. 29, p. 549 (1997).
26. **K.J. Kohls, C. Kies, H.M Fox**, *Nutr Rep Int.*, vol. 35, p. 5 (1987).
27. **Y.M Yu, R.L Sheridan;** *Am. J. Clin Nut*, vol 64, USA p. 604 (1996).
28. **L.E Matarese, M. Gottschlich.**, Nutrición Clínica Práctica ,2^{da} Ed., España, p. 104. (2004),
29. <http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/spanish/druginfo/natural/patient-arginine.html>. Fecha de Consulta: 20/09/2010

30. **S.P. Datta, A.K. Grzybowski**; The Stability Constants of the Silver Complexes of Some Aliphatic Amines and Amino-Acids, p. 1091(1958),
31. **L. Petit, J. Swash.**, *J.Chem. Soc., Dalton Trans*, p. 558 (1976).
32. **D.D Perrin**. The Stability of Complexes of Ferric Ion and Amino-Acids, p. 3125. (1958).
33. **N.C. Li, E. Doody**; Metal-Amino Acids Complexes. II. Polarographic and Potentiometric Studies on Complex Formation between Copper (II) and Amino Acid Ion, p. 4184. (1951),
34. **M.C Dawson**, *Data Biochemical Research Oxford Clarendon Press* (1959)
35. **M. Carrillo**, *Complejos de vanadio (V). sistema VO_2^+ - arginina (KCl 3.0 M, 25 °C)*TEG, CES, Facultad de Ciencias, UCV (2010)
36. **N. Alvino y J. Pacheco**, *Rev. Quim, Ene-Dic* p. 37-48, (2007)
37. www.espatentes.com/pdf/2207851_t3.pdf. Fecha de Consulta: 20/09/2010
38. **L.G. Sillén.**, Master Variables and Activity Scales, Advances in Inorganic Chemistry Series, 65, (3), p. 45. (1967)
39. **G. Biederman y L.G. Sillen.**, *Arkiv, Kemi*, 5, p.425 (1952).
40. **J. Matos.**, *Complejos de vanadio (IV) y aminoácidos. Sistema VO_2^+ - valina (KCl 3.0 M, 25 ° C)*, TEG, CES, Facultad de Ciencias, UCV (2007)
41. **.G.Sillen, B. Warqvist**, *Arkiv Kemi*, p.31, 315, 341, 353, 365 ,377. (1968),
42. **N. Muñoz.**, *Estudio de los Complejos de vanadio (IV) y leucina (KCl 3.0 M, 25 ° C)*, TEG, CES, Facultad de Ciencias, UCV (2009)
43. **F. Brito, J.M. Goncalves**, Algol 7 version of Letagrop [9], Project S1-1228, CONICIT, Caracas (1981);
44. HyperChem: Release 7.5 for Windows, HyperCube Inc. Nueva York (2004).

Anexo 1. Modelo de cálculo de concentración inicial de H (medio Acido)

Experimento 1

{H}: 100.46 mM

Volumen de {H} : 5.00 ml

Volumen de {mi} : 19.94 ml

Volumen total inicial = Volumen de {H} + Volumen de {mi}

Volumen total inicial = 5.00 ml + 19.94 ml

Volumen total inicial = 24.94 ml

moles de {H} = {H} x Volumen de {H}

moles de {H} = 100.46 mol/ml x 5.00 ml

moles de {H} = 502.3 mol

[H]

[H] = moles de {H} / Volumen total

[H] = 502.3 mol / 24.94 ml

[H] = 0.0201M (Concentración inicial)

Se titula con {OH}, donde {OH}: 99.86 mM y se gastan 4.98 ml.

Anexo 2. Determinación de parámetros E_o y J por LETAGROP (medio Acido)

Experimento 1

$[H]_i = 0.0201 \text{ M}$

Volumen total inicial = 24.94 ml

Volumen $\{OH\}$ gastados = 4.98 ml

v	E	Htot (mM)	pH
0.000	314.90	20.10	1.6996
0.500	311.80	17.74	1.7520
1.000	308.40	15.47	1.8094
1.500	304.50	13.29	1.8754
1.990	300.40	11.23	1.9447
2.490	295.10	9.20	2.0343
2.990	289.00	7.24	2.1374
3.490	281.30	5.36	2.2676
3.990	270.20	3.54	2.4552
4.090	267.20	3.18	2.5059
4.190	264.60	2.83	2.5499
4.290	261.00	2.47	2.6107
4.390	256.70	2.12	2.6834
4.490	252.10	1.78	2.7612
4.590	246.80	1.43	2.8508
4.680	238.80	1.12	2.9860
4.730	234.40	0.95	3.0604
4.780	228.10	0.78	3.1669
4.830	220.60	0.61	3.2937
4.880	210.70	0.45	3.4610
4.930	193.00	0.28	3.7602
4.980	159.30	0.11	4.3299

$E_o : 415.43$

y

$J: 2.4$

Anexo 3. Modelo de cálculo de concentración inicial de H (medio Básico)

Experimento 4

{H}: 100.46 mM

Volumen de {H} : 5.00 ml

Volumen de {mi}: 9.97 ml

Volumen total inicial = Volumen de {H} + Volumen de {mi}

Volumen total inicial = 5.00 ml + 9.97 ml

Volumen total inicial = 14.97 ml

moles de {H} = {H} x Volumen de {H}

moles de {H} = 100.46 mol/ml x 5.00 ml

moles de {H} = 502.3 mol

[H]

[H] = moles de {H} / Volumen total

[H] = 502.3 mol / 14.97 ml

[H] = 0.03355 M (Concentración inicial)

Se titula con {OH}, donde {OH} 99.86 mM y se gastan 4.98 ml.

Anexo 4. Determinación de parámetros E_0 y J por LETAGROP (medio Básico)

Experimento 5

$[H]_i = 0.03355 \text{ M}$

Volumen total inicial = 14.97 ml

Volumen $\{OH\}$ gastados = 4.98 ml

v	E	Htot (mM)	pH
0.000	327.50	33.50	1.4764
0.500	324.00	29.19	1.5355
1.000	320.30	25.14	1.5981
1.500	316.20	21.34	1.6674
1.990	311.50	17.84	1.7468
2.490	306.10	14.46	1.8381
2.990	299.60	11.27	1.9480
3.490	291.60	8.26	2.0832
3.990	280.20	5.41	2.2759
4.090	277.50	4.85	2.3216
4.190	274.40	4.31	2.3740
4.290	270.90	3.76	2.4332
4.390	266.70	3.23	2.5042
4.490	261.70	2.70	2.5887
4.590	256.30	2.17	2.6800
4.680	248.40	1.70	2.8135
4.730	243.30	1.45	2.8997
4.780	237.40	1.19	2.9995
4.830	229.80	0.93	3.1279

4.880	219.10	0.68	3.3088
4.930	201.60	0.43	3.6047
4.980	129.60	0.18	4.8218

E_o : 414.83 y J: 1.4

Anexo 5. Modelo de cálculo de concentración Hs y Cs (medio Acido)

Experimento 1

{H} : 100.46 mM

{OH} : 99.86 mM

Volumen de {H} : 5.00 ml

Volumen de {mi} : 19.94 ml

Volumen de {mi} usados para arrastrar arginina: 1.98 ml

Volumen total {mi} = 21.92 ml

Volumen de {OH} gastados en titulación etapa 1: 4.98 ml

Volumen total inicial etapa 2 = Volumen de {H} + Volumen de {mi} + Volumen {OH}

Volumen total inicial etapa 2 = 5.00 ml + 21.92 ml + 4.98 ml

Volumen total inicial etapa 2 = 31.95 ml

[H_s]

$[H_s] = (\text{Volumen de } \{H\} \times \{H\}) - (\text{Volumen de } \{OH\} \times \{OH\}) / \text{Volumen total inicial etapa 2}$

$$[H_s] = (5.00 \text{ ml} \times 100.46 \text{ mM}) - (4.98 \text{ ml} \times 99.86 \text{ mM}) / 31.95 \text{ ml}$$

$$[H_s] = 0.00031 \text{ M}$$

[C_s]

gr de Arginina pesados: 0.0379 gr

Peso molecular Arginina: 174.20 gr/mol

Volumen total inicial etapa 2 = 31.95 ml

$$[C_s] = \text{gr de Arginina} / [(\text{Volumen total inicial etapa 2} \times \text{Peso molecular Arginina})]$$

$$[C_s] = 0.0379 \text{ gr} / 31.95 \text{ ml} \times 174.20 \text{ gr/mol}$$

$$[C_s] = 0.00681 \text{ M}$$

[H_s]'

La nueva acidez viene dada por $[H_s]' = [H_s] + [C_s]$

$$[H_s]' = 0.00031 \text{ M} + 0.00681 \text{ M}$$

$$[H_s]' = 0.00712 \text{ M}$$

**Anexo 6. Modelo de datos para sistema H⁺- Arginina por LETAGROP
(medio Acido)**

Experimento 1

$[H_s]' = 0.00712 \text{ M}$; $H_T = 0.10046 \text{ M}$; $[C_s] = 0.0066 \text{ M}$; $V_{total} = 53.68 \text{ ml}$

$E_0 = 415.43 \text{ mV}$ y $J = 2.4$

$V_{KOH} \text{ (ml)}$	$E \text{ (mv)}$	pH	θ_c	θ_c^*	error
0.50	-177.9	10.064	1.3673	1.3197	-0.0477
0.60	-172.0	9.964	1.4091	1.3724	-0.0367
0.70	-166.4	9.870	1.4520	1.4252	-0.0267
0.80	-161.0	9.779	1.4955	1.4777	-0.0178
0.90	-154.7	9.672	1.5392	1.5392	0.0000
1.00	-149.1	9.577	1.5836	1.5929	0.0094
1.10	-142.8	9.471	1.6281	1.6507	0.0226
1.20	-136.5	9.364	1.6730	1.7043	0.0313
2.59	238.4	3.027	2.1590	2.1776	0.0185
2.79	244.9	2.917	2.2069	2.2175	0.0106
2.99	250.8	2.817	2.2476	2.2592	0.0115
3.39	259.8	2.665	2.3250	2.3318	0.0069
3.69	265.4	2.570	2.3736	2.3818	0.0081
3.99	270.2	2.489	2.4166	2.4267	0.0101
4.49	277.0	2.375	2.4763	2.4917	0.0154
4.98	282.5	2.283	2.5219	2.5450	0.0231
5.98	291.0	2.139	2.6025	2.6248	0.0223
6.98	297.4	2.032	2.6638	2.6809	0.0171
7.97	302.4	1.948	2.7127	2.7214	0.0087
8.97	306.2	1.884	2.7851	2.7499	-0.0352

Anexo 7. Modelo de cálculo de concentración Hs y Cs (medio Básico)

Experimento 4

{H} : 100.46 mM

{OH} : 99.86 mM

Volumen de {H} : 5.00 ml

Volumen de {mi} : 9.97 ml

Volumen de {OH} gastados en titulación etapa 1: 4.98 ml

Volumen de {OH} usados para arrastrar arginina: 1.98 ml

Volumen total {OH} = 6.96 ml

Volumen total inicial etapa 2 = Volumen de {H} + Volumen de {mi} + Volumen {OH}

Volumen total inicial etapa 2 = 5.00 ml + 9.97 ml + 4.98 ml

Volumen total inicial etapa 2 = 21.93 ml

$[H_s] = [(Volumen\ de\ \{H\} \times \{H\}) - (Volumen\ de\ \{OH\} \times \{OH\})] / Volumen\ total\ inicial\ etapa\ 2$

$[H_s] = (5.00\ ml \times 100.46\ mM) - (6.96\ ml \times 99.86\ mM) / 21.93\ ml$

$[H_s] = -0.0089\ M$

gr de Arginina pesados: 0.0254 gr

Peso molecular Arginina: 174.20 gr/mol

Volumen inicial etapa 2 = 21.93 ml

$[C_s] = gr\ de\ Arginina / (Volumen\ total\ inicial\ etapa\ 2 \times Peso\ molecular\ Arginina)$

$[C_s] = 0.0254\ gr / 21.93\ ml \times 174.20\ gr/mol$

$$[C_s] = 0.0066 \text{ M}$$

La nueva acidez viene dada por $[H_s]' = [H_s] + [C_s]$

$$[H_s]' = -0.0089 \text{ M} + 0.0066 \text{ M}$$

$$[H_s]' = -0.0023 \text{ M}$$

Anexo 8. Modelo de datos para sistema H^+ - Arginina por LETAGROP (medio Básico)

Experimento 4

$$[H_s]' = -0.0023 \text{ M}; H_T = 0.10046 \text{ M}; [C_s] = 0.0066 \text{ M}; V_{\text{total}} = 21.93 \text{ ml}$$

$$E_0 = 414.83 \text{ mV y } J = 1.35$$

V_{HCl} (ml)	E (mv)	pH	θ_c	θ_c^*	error
2.24	-185.2	10.145	1.3278	1.2796	-0.0482
2.29	-180.6	10.067	1.3577	1.3180	-0.0397
2.34	-176.1	9.991	1.3884	1.3578	-0.0306
2.39	-171.8	9.919	1.4199	1.3977	-0.0222
2.44	-167.7	9.849	1.4519	1.4368	-0.0151
2.49	-163.7	9.782	1.4844	1.4757	-0.0086
2.54	-159.3	9.707	1.5169	1.5188	0.0019
2.59	-155.3	9.640	1.5499	1.5577	0.0077
2.64	-151.7	9.579	1.5832	1.5920	0.0088
2.69	-147.3	9.505	1.6165	1.6328	0.0163
2.79	-138.3	9.352	1.6835	1.7100	0.0264
2.89	-127.4	9.168	1.7509	1.7892	0.0383
2.99	-114.9	8.957	1.8187	1.8590	0.0403

3.04	-105.4	8.796	1.8526	1.8982	0.0456
3.09	-95.5	8.629	1.8866	1.9284	0.0418
3.14	-73.9	8.264	1.9206	1.9678	0.0472
3.19	-18.0	7.319	1.9547	1.9963	0.0416
3.24	143.8	4.584	1.9846	2.0059	0.0214
3.29	176.3	4.034	2.0075	2.0208	0.0133
3.34	191.7	3.774	2.0287	2.0372	0.0085
3.39	200.3	3.628	2.0514	2.0512	-0.0001
3.44	208.4	3.492	2.0705	2.0689	-0.0016
3.49	213.6	3.404	2.0921	2.0831	-0.0090
3.54	218.9	3.314	2.1106	2.1002	-0.0103
3.59	223.5	3.237	2.1283	2.1174	-0.0110
3.69	230.2	3.124	2.1664	2.1471	-0.0193
3.79	236.1	3.025	2.2005	2.1782	-0.0223
3.89	241.5	2.934	2.2296	2.2109	-0.0187
3.99	245.6	2.865	2.2618	2.2386	-0.0233
4.19	252.9	2.742	2.3175	2.2936	-0.0239
4.39	259.1	2.638	2.3639	2.3455	-0.0184
4.59	264.3	2.551	2.4051	2.3921	-0.0130
4.78	268.7	2.478	2.4369	2.4331	-0.0038
4.98	272.6	2.413	2.4703	2.4702	-0.0001
5.38	279.4	2.300	2.5189	2.5351	0.0162
5.78	284.5	2.216	2.5752	2.5829	0.0077
5.98	286.6	2.181	2.6074	2.6021	-0.0052
6.48	292.2	2.089	2.6246	2.6516	0.0270
6.98	296.4	2.021	2.6635	2.6865	0.0230
7.48	299.9	1.964	2.7050	2.7139	0.0089

Anexo 9. Modelo de cálculo de concentración H_s , C_s y C_m ($R = 2$)

Experimento 1

$\{H\}$: 100.46 mM

$\{OH\}$: 99.86 mM

Volumen de $\{H\}$ etapa 1: 5.01 ml

Volumen de $\{H\}$ etapa 2: 5.01 ml

Volumen total $\{H\}$ = 10.02 ml

Volumen de $\{mi\}$: 9.97 ml

Volumen de $\{mi\}$ usados para arrastrar arginina: 1.98 ml

Volumen total $\{mi\}$ = 11.95 ml

Volumen de $\{OH\}$ gastados en titulación etapa 1: 4.98 ml

Volumen total inicial etapa 2 = Volumen de $\{H\}$ + Volumen de $\{mi\}$ + Volumen $\{OH\}$

Volumen total inicial etapa 2 = 10.02 ml + 11.95 ml + 4.98 ml

Volumen total inicial etapa 2 = 26.95 ml

$[H_s]$

$[H_s] = [(Volumen de \{H\} \times \{H\}) - (Volumen de KOH \times [KOH])] / \text{Volumen total inicial etapa 2}]$

$[H_s] = (10.02 \text{ ml} \times 100.46 \text{ mM}) - (4.98 \text{ ml} \times 99.86 \text{ mM}) / 26.95 \text{ ml}$

$[H_s] = 0.0186 \text{ M}$

[C_s]

gr de Arginina pesados: 0.0388 gr

Peso molecular Arginina: 174.20 gr/mol

Volumen total inicial etapa 2 = 26.95 ml

$[C_s] = \text{gr de Arginina} / [(\text{Volumen total inicial etapa 2} \times \text{Peso molecular Arginina})]$

$[C_s] = 0.0379 \text{ gr} / 26.95 \text{ ml} \times 174.20 \text{ gr/mol}$

$[C_s] = 0.00821 \text{ M}$

[H_s]'

La nueva acidez viene dada por $[H_s]' = [H_s] + [C_s]$

$[H_s]' = 0.0186 \text{ M} + 0.0081 \text{ M}$

$[H_s]' = 0.0268 \text{ M}$

[C_M]

gr de VOSO₄·5H₂O pesados: 0.0359 gr

Peso molecular VOSO₄·5H₂O: 253.07 gr/mol

Volumen total inicial etapa 2 = 26.95 ml

$[C_M] = \text{gr de VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} / [(\text{Volumen total inicial etapa 2} \times \text{Peso molecular VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})]$

$[C_M] = 0.0359 \text{ gr} / 26.95 \text{ ml} \times 253.07 \text{ gr/mol}$

$[C_M] = 0.00526 \text{ M}$

Anexo 10. Modelo de datos para sistema H^+ - V(IV) - Arginina por LETAGROP (R = 2)

Experimento 1

$[H_s]' = 0.0268 \text{ M}$; $[C_M] = 0.00526 \text{ M}$; $[C_s] = 0.0082 \text{ M}$; $[OH] = 0.09986 \text{ M}$ $V_{\text{total}} = 26.95 \text{ ml}$

$E_0 = 415.65 \text{ mV}$ y $J = 9.44$

V_{KOH} (ml)	E (mv)	pH	θ_c	θ_c^*	error
0.00	286.6	2.163	2.4151	2.3924	-0.0226
0.49	280.3	2.269	2.3640	2.3406	-0.0235
0.99	272.6	2.399	2.3021	2.2790	-0.0231
1.49	263.5	2.553	2.2201	2.2106	-0.0095
1.79	256.5	2.672	2.1675	2.1620	-0.0055
1.99	251.4	2.758	2.1255	2.1290	0.0035
2.19	245.6	2.856	2.0801	2.0938	0.0137
2.39	238.6	2.974	2.0325	2.0543	0.0218
2.59	230.0	3.120	1.9816	2.0096	0.0280
2.69	225.3	3.199	1.9531	1.9865	0.0334
2.79	218.9	3.307	1.9264	1.9562	0.0298
2.89	211.5	3.432	1.8976	1.9223	0.0247
2.99	203.9	3.561	1.8651	1.8883	0.0233
3.09	193.3	3.740	1.8324	1.8413	0.0089
3.14	187.6	3.836	1.8147	1.8158	0.0011
3.19	181.8	3.934	1.7961	1.7890	-0.0070
3.24	176.9	4.017	1.7762	1.7653	-0.0109
3.29	171.8	4.103	1.7560	1.7387	-0.0173
3.34	168.1	4.166	1.7348	1.7175	-0.0173
3.39	164.4	4.229	1.7135	1.6940	-0.0195

3.49	158.5	4.328	1.6699	1.6497	-0.0202
3.59	154.9	4.389	1.6256	1.6170	-0.0085
3.69	151.8	4.442	1.5810	1.5844	0.0034
3.89	148.8	4.492	1.4911	1.5481	0.0570

