

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



Estudio de los complejos de valencia mixta de V (IV,V). SISTEMA $V_2O_3^{3+}$ - Φ -ALANINA (KCl 3.0 M, 25 °C)

Trabajo Especial de Grado presentado ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela por el Br. Jesús Lugo D..., para optar al Título de Licenciado en Química.

Caracas, Octubre 2010

El Dr. José Daniel Varela, Profesor e Investigador Instructor y el Dr. Felipe Brito Profesor e Investigador Titular del Centro de Equilibrios en Solución (CES) de la Universidad Central de Venezuela (UCV).

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

Estudio de los complejos de valencia mixta de V (IV,V). SISTEMA $V_2O_3^{3+}$ - Φ -ALANINA (KCl 3.0 M, 25 °C)

presentado por el Br. Jesús Lugo Dávila, C.I 13.872.026, para aspirar al Título de Licenciado en Química, ha sido realizado en los laboratorios Centro de Equilibrios en Solución (CES) bajo nuestra dirección durante el año 2010 y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Octubre de 2010

Dr. José Daniel Martínez Varela (Tutor)

Dr. Felipe Brito (Tutor)

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Seminario de Investigación titulado:

Estudio de los complejos de valencia mixta de V (IV,V). SISTEMA $V_2O_3^{3+}$ - Φ -ALANINA (KCl 3.0 M, 25 °C)

Presentado por el Br. Jesús Lugo Dávila, C.I 13.872.026, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento vigente de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Dr. Daniel Martínez
(Tutor)

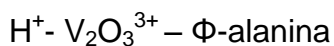
Dr. Felipe Brito
(Tutor)

Dr. Vito Lubes
(Jurado)

Dra. Mary Lorena Araujo
(Jurado)

RESUMEN

En el presente trabajo se estudiaron los sistemas:



por medio de medidas de fuerzas electromotrices $emf(\text{H})$ a 25°C y en KCl 3.0 M como medio iónico inerte.

Se determinaron las constantes de acidez de la Φ -alanina y posteriormente las constantes de equilibrio del sistema $\text{H}^+ - \text{V}_2\text{O}_3^{3+} - \Phi\text{-alanina (HL)}$ luego de representar los datos en términos de las funciones de formación $\theta_L(\text{pH})$, $\theta_{L_f}(\text{pH})$ así como las correspondientes curvas calculadas suponiendo el modelo teórico formado por las especies $\text{HV}_2\text{O}_3\text{L}^{3+}$, $\text{H}(\text{HV}_2\text{O}_3)\text{L}^{4+}$, $\text{V}_2\text{O}_3\text{L}^{2+}$, $\text{HV}_2\text{O}_3\text{L}_2^{2+}$, $\text{OHV}_2\text{O}_3\text{L}_2$, $(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}$, $\text{OHV}_2\text{O}_3\text{L}^+$, $\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2^+$.

Los datos se analizaron empleando el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP, a continuación se muestran tablas de los resultados encontrados así como las reacciones consideradas.

- Sistema H^+ - Φ -alanina (HL)

Reacción	pK_a
$H_2L^+ \rightleftharpoons HL + H^+$	9.55 (1)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	2.54 (1)
$\sigma(\theta_L)$	0.009

- Sistema H^+ - $V_2O_3^{3+}$ - Φ -alanina



Especies	Log β_{p1s} (3σ)		
$[HV_2O_3L]^{3+}$	32.0 (1)	31.5 (< 31.8)	32.0 (2)
$[V_2O_3L]^{2+}$	29.72 (4)	29.78 (5)	29.77 (5)
$[(OH)V_2O_3L]^+$	26.2 (1)	< 25.9	26.2 (2)
$(OH)_2V_2O_3L$	22.65 (7)	22.6 (1)	22.64 (7)
$[H(HV_2O_3)L]^{3+}$	34.63 (3)	34.60 (3)	34.60 (8)
$[HV_2O_3L_2]^{2+}$	41.67 (5)	41.63 (7)	41.58 (6)
$[V_2O_3L_2]^+$	38.2 (1)	38.2 (2)	38.21 (9)
$(OH)V_2O_3L_2$	34.77 (5)	34.88 (6)	34.78 (3)
$\sigma(\theta_L)$	0.022		
$\sigma(\theta_{Lf})$		0.067	
$\sigma(E)$			1.6 mV

Agradecimientos

Le doy gracias a DIOS, por mantenerme aquí, por darme salud, entendimiento y paciencia para afrontar todo lo que ha sido negativo.

Mami, te agradezco infinitamente todo lo que has hecho por mí, siempre has estado preocupada y siempre has hecho lo posible para que logre mis objetivos, sabes que de no ser por ti no estaría aquí. Desde kínder hasta ahorita me has ayudado tantísimo, y desde siempre he contado contigo. Te amo mami de verdad: te doy mil gracias y de verdad me quedo corto.

Alejandra, mi amor te agradezco estar conmigo en estos momentos, algunos de los cuales han sido difíciles, te agradezco muchísimo que me hayas apoyado cuando más lo necesite para realizar este trabajo, siempre lo tendré presente, he contado contigo y sé que siempre cuento contigo. !Te amo tanto!

Agradezco muchísimo a los profesores del Centro de Equilibrios en solución: José Daniel, Karla, la profe Lorena, el profesor Brito, son unos grandes profesionales y grandes personas, agradezco su paciencia y grandísima disposición para apoyarnos en la realización de este trabajo y por transmitir su conocimiento. De verdad gracias y sigan así.

Agradezco a muchas personas que me ayudaron a dar muchos pasos para llegar acá, he conocido muchas personas brillantes en la facultad de Ciencias y muchas de ellas en algún momento me ayudaron de algún modo, agradezco a la profesora María de Los Ángeles por ayudarme y preocuparse por mí en un momento complicado de mi carrera, valga la ocasión para expresarle mi admiración.

De nuevo gracias a Dios y a todos quienes me han ayudado durante este tiempo.

	p.
SÍMBOLOS	7
1. INTRODUCCIÓN	9
1.1. Química del vanadio	10
1.1.1 Generalidades	10
1.1.2 Química del V(IV)	14
1.1.3 Química del V(V)	16
1.2 Química de la Φ -alanina	20
1.3 Complejos de V(V) y Φ - alanina	29
1.4 Complejos de (IV) y Φ - alanina	30
1.5 Complejos de valencia mixta V (V,IV)	31
1.6 Complejos de valencia mixta V(V,IV) y Φ - alanina	34
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	35
2.1. Ley de acción de masas	36
2.2. Escala de actividades	36
3. OBJETIVOS	38
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	40
4.1. Reactivos y disoluciones	41
4.2. Medidas de fuerza electromotriz, <i>emf</i> (H)	42
4.3. Instrumentos de medida	43
4.4. Procedimiento de medida	44
4.5. Tratamiento de datos	45
5. RESULTADOS Y DISCUSION	47
6. CONCLUSIONES	62
7. BIBLIOGRAFIA	64

8. APENDICES

71

H, B, C, L	concentraciones totales (analíticas) de H ⁺ , V(IV), V(V), Φ -alanina
<i>h, b, c, l</i>	concentraciones en equilibrio de H ⁺ , V(IV), V(V), Φ -alanina
β_{pqrs}	constante de equilibrio en el nivel L ⁻
Φ_{pqrs}	producto de coeficientes de actividad
f	coeficiente de actividad
(p, q, r, s)	designación abreviada de un complejo en el nivel L ⁻
<i>emf</i> (H)	medidas de fuerza electromotriz con un electrodo reversible a H ⁺
<i>E</i>	potencial (mV) de la pila REF//S/EV
<i>E</i> _o	potencial estándar (mV) de la pila REF//S/EV
EV	electrodo de vidrio
REF	semipila de referencia de la pila REF//S/EV
M	moles/L
mM	milimoles/L
<i>pH</i>	$-\log h$
S, T	disoluciones del reactor y bureta
θ_L	n° medio de H ⁺ asociados por mol de ligando
θ_{Lf}	n° medio de H ⁺ asociados por mol de ligando (L ⁻), pero separando las contribuciones en H ⁺ de las reacciones de hidrólisis de los metales V(V) y V(IV) y ácido-base del ligando.
U	suma de mínimos cuadrados
$\sigma(\theta)$	dispersión
Φ	fenil

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Química del vanadio

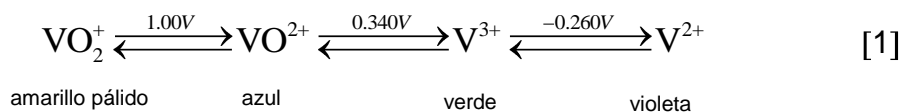
1.1.1. Generalidades

El vanadio es comparativamente abundante en el universo y en la corteza terrestre ocupa el lugar 22 (0.01 %). En el agua de mar su concentración promedio, presente principalmente como el anión H_2VO_4^- , es alrededor de 30 Nm, siendo el segundo elemento de transición más abundante solamente superado por el molibdeno.¹

Se conocen más de 120 minerales de vanadio, conteniendo el elemento en sus formas aniónicas y catiónicas en los estados de oxidación +3, +4 y +5. Los minerales más comunes son vanadita, patronita, roscoelita y carnotita. Los minerales de vanadio son formados generalmente en el curso de procesos biológicos; sin embargo, es posible una formación epigénica de minerales específicos, por ejemplo, ciertas bacterias como *pseudonomas vanadiumreductans* y *shewanella oneidensis* pueden usar el vanadio(V) como un aceptor externo de electrones, reduciéndolo a vanadio(IV).¹

Es muy difícil obtener el vanadio en estado puro debido a que es muy reactivo frente al oxígeno, nitrógeno y carbono, a las elevadas temperaturas que usan en los procesos convencionales termo-metalúrgicos. Como su principal uso comercial es en aleaciones de aceros y de hierro colado, a los que imparte ductilidad y resistencia al choque, la producción comercial se limita en su mayor parte a la obtención de una aleación de hierro llamada ferrovanadio.²

La termoquímica, potenciales de oxidación y química del vanadio han sido bastante estudiados. En disolución acuosa presenta la serie de estados de oxidación [1]. Todos ellos son estables con respecto a la desproporción y susceptibilidad



a la sustitución. Experimentan una cantidad de procesos redox mutuos, que han sido estudiados cinéticamente. Muchas de las reacciones son *pH* dependientes.³ En la **tabla 1** se muestra más detalles sobre los estados de oxidación y estereoquímica del vanadio.

Tabla 1. Estados de oxidación y estereoquímica del vanadio.²

Estado de oxidación	Numero de coordinación	Geometría	Ejemplos
V^{-1}, d^6	6	Octaédrica	$\text{V}(\text{CO})_6^-$, $\text{Li}[\text{V}(\text{bipi})_3] \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
V^0, d^5	6	Octaédrica	$\text{V}(\text{CO})_6$, $\text{V}(\text{bipi})_3$
V^1, d^4	6	Octaédrica	$[\text{V}(\text{bipi})_3]^+$
		Piramidal	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$
$\text{V}^{\text{II}}, d^3$	6	Octaédrica	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{V}(\text{CN})_6]^{4-}$
$\text{V}^{\text{III}}, d^2$	3	Plana	$\text{V}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$, $\text{V}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_3\}_3$
	4	Tetraédrica	$[\text{VCl}_4]^-$
	5	Bipiramidal	
	6	Bpt	$\text{K}_4[\text{V}(\text{CN})_7] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{V}^{\text{IV}}, d^1$	4	Tetraédrica	VCl_4 , $\text{V}(\text{Net}_2)_4$, $\text{V}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$
		Piramidal tetragonal	$\text{VO}(\text{acac})_2$, $\text{PCl}_4^+ \text{VCl}_5^-$
V^{V}, d^0	6	Bpt	$\text{VOCl}_2 \text{trans}-(\text{NMe}_3)_2$
		Octaédrica	VO_2 (rutilo), K_2VCl_6 , $\text{VO}(\text{acac})_2\text{pi}$
V^{V}, d^0	8	Dodecaedrica	$\text{VCl}_4(\text{diars})_2$, $\text{V}(\text{S}_2\text{CMc})_4$
	4	Tetraedrica	$(\text{C}_{3\text{m}}) \text{VOCl}_3$
	5	Bpt	$\text{VF}_{5(\text{g})}$
		Octaedrica	$\text{VF}_{5(\text{s})}$, Ve_6^- , V_2O_5 (muy distorsionado, casi bpt con un O distante); $[\text{VO}_2\text{ox}_2]^{3-}$, V_2S_5
		Bipiramidal pentagonal	$\text{VO}(\text{NO}_3)_3$, CH_3CN , $\text{VO}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3$

Entre las aplicaciones más importantes podemos decir que aproximadamente el 80 % del vanadio producido se emplea como ferrovandio o como aditivo en aceros.

- Se emplea en acero inoxidable usado en instrumentos quirúrgicos y herramientas, en aceros resistentes a la corrosión, y mezclado con aluminio en aleaciones de titanio empleadas en motores de reacción. También, en aceros empleados en ejes de ruedas y cigüeñales, engranajes, y otros componentes críticos.
- Es un importante estabilizador de carburos en la fabricación de aceros.
- Se emplea en algunos componentes de reactores nucleares.
- Forma parte de algunos imanes superconductores.
- Algunos compuestos de vanadio se utilizan como catalizadores en la producción de anhídrido maléico y ácido sulfúrico. Concretamente, es muy usado el pentóxido de vanadio, V_2O_5 , que también se emplea en cerámica.
- El vanadio es un elemento esencial en algunos organismos. En los seres humanos no está demostrada su esencialidad, aunque existen compuestos de vanadio que imitan y potencian la actividad de la insulina.⁴

Se encuentra en algunas enzimas de distintos seres vivos, por ejemplo, en las *bromoperoxidasas* de algunas algas que reducen los peróxidos y a la vez halogenan sustratos orgánicos. Las *ascidias* (unos organismos marinos de la familia de los *tunicados*) almacenan altas concentraciones de vanadio, alrededor de un millón de veces más grandes que el agua que les rodea, encontrándose en una molécula llamada *hemovanadina*. En estos organismos el vanadio se almacena en unas células llamadas *vanadocitos*. También acumula altas concentraciones de vanadio el hongo *amanita muscaria*. Se forma un complejo con un ligando ionóforo llamado *amavadina*.⁵

La esencialidad, biodistribución y toxicología del vanadio, así como su actividad biológica y farmacológica, son áreas de creciente investigación.

Aunque se han sugerido numerosas funciones fisiológicas y bioquímicas, el vanadio aún no tiene un papel claramente definido en los organismos superiores.⁵ El vanadio asume una posición excepcional entre los biometales debido a que sus

formas catiónicas y aniónicas pueden participar en procesos biológicos, característica que apenas comienzan a conocerse; de allí la importancia de investigar el comportamiento de los complejos que el vanadio forma con los diferentes ligandos que son parte de los sistemas biológicos. ⁵

A pesar de que estamos expuestos diariamente a cantidades muy pequeñas de vanadio en los alimentos (10 - 20 µg), el agua y el aire, los compuestos de vanadio deberían de ser considerados como altamente tóxicos. Su inhalación puede causar irritación de los pulmones, dolor de garganta, ojos rojos e irritados y hasta cáncer de pulmón. La Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA) ha establecido un límite de exposición para el polvo de pentóxido de vanadio de 0.05 mg/m³ y de 0.1 mg/m³ para el gas en el aire del lugar de trabajo para una jornada de 8 horas, 40 horas a la semana. El Instituto Nacional de Salud y Seguridad Ocupacional (NIOSH) considera peligroso para la vida y la salud un nivel de 35 mg/m³ de vanadio, nivel que puede causar problemas permanentes. Si se está expuesto 8 horas diarias a concentraciones de pentóxido de vanadio de 0,1 mg/m³, éste se transforma en un tóxico sanguíneo, hepático y renal que inhibe las enzimas y no permite la síntesis del ácido ascórbico y de los ácidos grasos además de afectar el ADN. Una exposición constante al pentóxido de vanadio a esta concentración al cabo de 10 años genera cambios en las mucosas nasales, bronquitis crónica, neumonía, anemia, lesiones hepáticas, lesiones renales y decoloración de la lengua. Existen algunas pruebas para demostrar si se ha estado expuesto a cantidades de vanadio mayores que las normales. Este puede ser medido en la orina ó en la sangre. Ninguna de estas pruebas puede decir si uno enfermara a causa del vanadio, sólo nos dice si hemos estados expuestos. Trabajadores expuestos a cantidades grandes de vanadio han presentado una coloración verde en la lengua. ^{6,7}

1.1.2 Química del vanadio (IV)

Este importante estado de oxidación es el más estable bajo condiciones ordinarias. Así, las disoluciones acuosas de V^{III} son oxidadas por el aire a V^{IV} y el V^V es fácilmente reducido a V^{IV} por agentes reductores suaves.

Los compuestos más importantes de V^{IV} son aquéllos que contienen la unidad VO, la cual puede persistir a través de una variedad de reacciones químicas. El ion vanadilo (IV), $[VO(H_2O)_5]^{2+}$, brevemente VO^{2+} , es azul y está presente en un gran número de sales. La adición de base a disoluciones de este ion produce el óxido hidratado amarillo $VO(OH)_2$.²

La química del vanadio (IV) está dominada por la formación de oxo-especies y se conoce un amplio rango de compuestos del ion vanadilo VO^{2+} . Este catión es uno de los iones diatómicos más estables que se conocen, tiene una geometría de bipirámide tetragonal y pertenece al grupo puntual C_{4v} , donde el oxígeno del vanadio se encuentra a una menor distancia que las moléculas de agua que se le coordinan^{3,5,8}, **figura 1**.

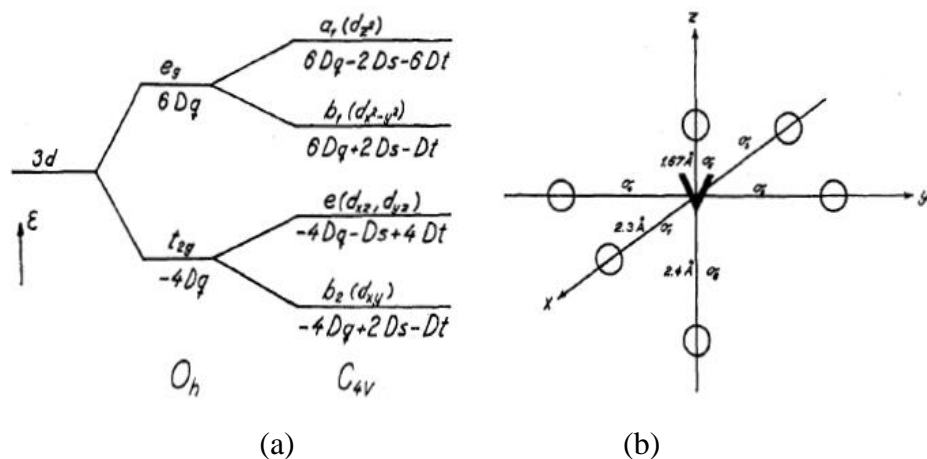


Figura 1. (a) Niveles de energía de campo cristalino octaédrico y simetría comprimida C_{4v} con $(3D_s - 5D_t) > 0$; (b) Estructura del ión complejo $[VO(H_2O)_5]^{2+}$.⁸

Las disoluciones de VO^{2+} ($\text{pH} < 2$) se preparan fácilmente por reducción de disoluciones ácidas de vanadio(V) con SO_2 , SH_2 y HCl concentrado, así como por reducción a potencial controlado (360 mV vs. $\text{Pt}(\text{H}_2)$). Pero, el método más conveniente consiste en saturar de iones VO^{2+} una resina catiónica fuerte (Dowex-50) con una disolución de la sal comercial $\text{VO}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5$, cuidadoso lavado con agua y extracción del V(IV) de la misma por elusión con una disolución del medio iónico deseado.⁹

El ión VO^{2+} se hidroliza a $\text{pH} > 3$ formando las especies VOOH^+ , $\text{VO}_2(\text{OH})_2^{2+}$ y $\text{VO}(\text{OH})_2$.^{8,10,11,12} A $\text{pH} = 4$ precipita $\text{VO}(\text{OH})_2$ 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 $\text{V}_{18}\text{O}_{42}^{12-}$.¹²

En la **tabla 2** se reúnen los valores de las constantes de hidrólisis de las hidroxio-especies de V(IV), obtenidas en KCl 3.0 M y a 25 °C, según la reacción general [2].

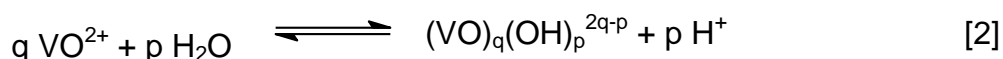


Tabla 2. Especies y constantes reportadas para la hidrólisis del ion VO^{2+} en KCl 3.0 M y a 25 °C por medio de medidas de fuerza electromotriz, $\text{emf}(\text{H})$.¹¹

Especie	$-\log \beta_{pq}(3\sigma)$
$[\text{VO}(\text{OH})]^+$	6.4 (> 5.6)
$[(\text{VO})_2(\text{OH})_2]^{2+}$	7.45 (4)
$\text{VO}(\text{OH})_2$	10.0 (>9.7)
$\sigma(\theta_B)$	0.002

Los complejos del ión VO^{2+} suelen ser especies muy estables, particularmente con ligandos que posean átomos donadores electronegativos como F, O y N. En general, tienen una geometría de pirámide cuadrada o bipirámidal, aunque se han

encontrado complejos con geometría de bipirámide trigonal. Casi todos estos complejos tienen el color azul marino peculiar del ión VO^{2+} y presentan otras propiedades físicas características, como bandas de IR en el intervalo 950 a 100 cm^{-1} , características del enlace $\text{V}=\text{O}$, el cual es muy fuerte y tiene carácter parcialmente de triple enlace con la distancia $\text{V}=\text{O}$ muy corta (1.55 – 1.68) Å. ^{13,14}

Considerando la estabilidad de los complejos con acetilacetona, benzilacetona, salicilaldehído, oxalato, oxina y EDTA, el ión VO^{2+} fue ubicado en la serie Irving-Williams en las cercanías del ion Cu^{2+} , al formar seguramente enlaces más fuertes que otros iones bivalentes de similar tamaño y simetría esférica, debido a que su carga efectiva es > 2 , en razón de la alta electronegatividad del oxígeno del agrupamiento $\text{V}=\text{O}$. ¹⁵

1.1.3. Química del vanadio (V)

El vanadio (V) posee la configuración de capa cerrada del argón. Sus disoluciones generalmente se preparan disolviendo el óxido V_2O_5 en medio ácido o alcalino, ya que este óxido es poco soluble en agua. ²

En disoluciones muy diluidas ligeramente ácidas predominan el catión vanadilo (V) $\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$, brevemente VO_2^+ ($pK_a = 3.30$, NaClO_4 0.50 M), ¹⁶ la molécula neutra HVO_3 ($pK_a = 3.70$, NaClO_4 0.50 M) ¹⁶ y el ion metavanadato VO_3^- ($pK_a = 7.7$, NaCl 0.5 M). ¹⁷ Pero, en disoluciones más concentradas se forman una serie de decavanadatos de color anaranjado intenso, **figura 2a**, ^{18,19} así como otros vanadatos de diferente nuclearidad, **figura 2b**, ^{20,21} dependiendo del pH y la concentración total de vanadio (V), **B**. ²²

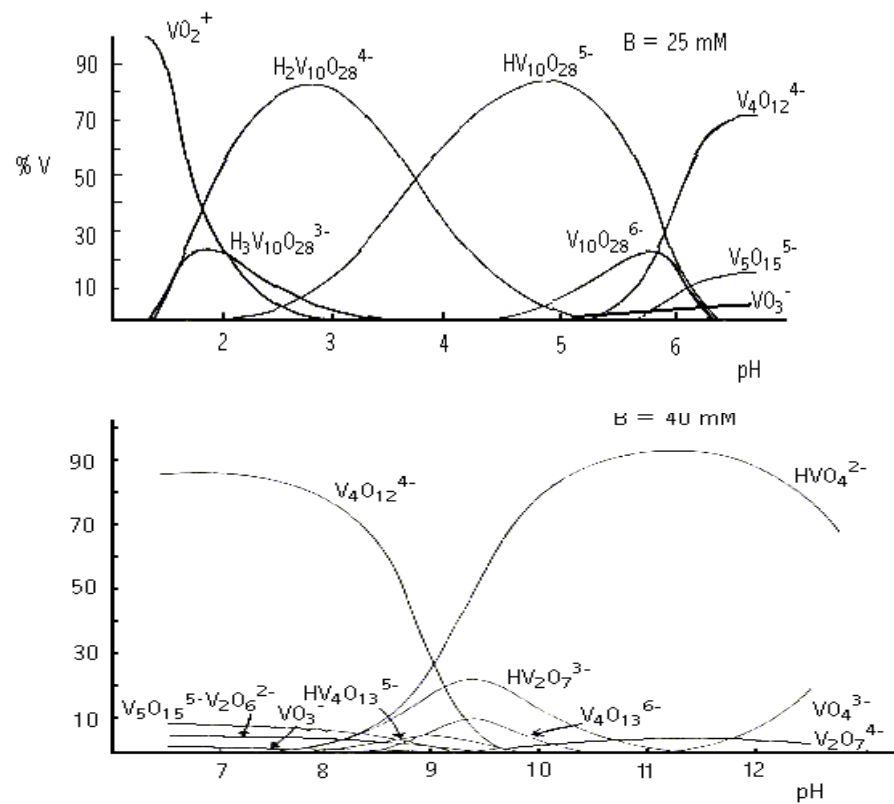


Figura 2. Diagrama de distribución de especies del vanadio (V) en medios ácido (a) y alcalino (b).²³

En la formación de los vanadatos están involucradas reacciones de polimerización, donde generalmente se consumen ó se liberan H^+ u OH^- , a partir de una especie más sencilla tomada como nivel de referencia, **figura 3**, donde se representa esquemáticamente el panorama de especies del vanadio (V) en términos de la carga por átomo de vanadio, ζ , en función del pH y B .^{22,24}

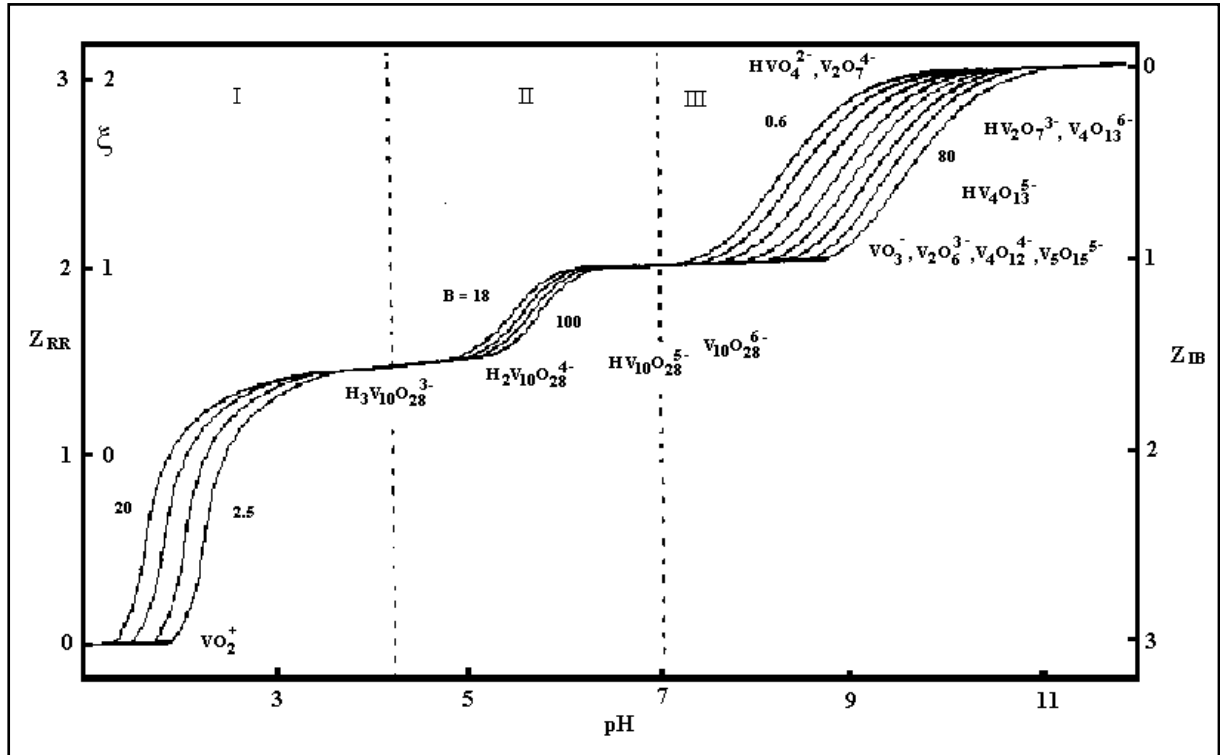


Figura 3. Carga por átomo de vanadio, ζ , en función de pH y B .^{22,24}

En esta figura puede diferenciarse dos regiones de equilibrios rápidos en medio ácido (I) y alcalino (III), respectivamente, separadas por una tercera (II) en el intervalo $-1.0 \leq \zeta \leq -0.6$ de equilibrios lentos, llamada *región de inestabilidad*.^{17,19} Según se deduce de experimentos cinéticos,²⁵ espectros Raman,²⁶ y de la estructura cristalina de sólidos aislados a ambos lados de la misma,^{27,28} en esta región tiene a lugar un cambio en el índice de coordinación del vanadio (V) que podría explicar la lentitud de las reacciones en dicha zona.^{29,30,31,32} En efecto, para $\zeta \geq -0.6$ predomina la coordinación octaédrica, mientras que a $\zeta \leq -1$ se presenta la coordinación tetraédrica.

En la **tabla 3** se muestran las constantes de hidrólisis del ion VO_2^+ en KCl 3,0 M y a 25 °C reportadas en la bibliografía, obtenidas por medio de medidas de fuerza electromotriz, según la reacción general [3].³²

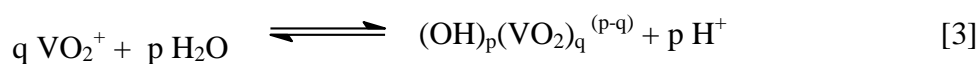


Tabla 3. Constantes de hidrólisis del ion VO_2^+ (KCl 3,0 M, 25 °C).³²

Especie	$-\log \beta_{pq} (3\sigma)$
$[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{3-}$	6.83 (4)
$[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$	9.36 (5)
$[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}]^{5-}$	14.23 (8)
$[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$	20.5 (> 20.2)
VO_3^-	6.99 (2)
$\sigma(\theta_B)$	0.010

En las últimas dos décadas se ha empleado medidas de $emf(H)$ y espectroscopia ^{51}V RMN. Esta última es una herramienta versátil para estudiar sistemas diamagnéticos, con el objeto de corroborar la especiación de los vanadatos (V) en medio acuoso. La **figura 4** muestra las señales ^{51}V RMN correspondientes a varias especies a $pH \approx 6$ y $B = 5 \text{ mM}$.¹

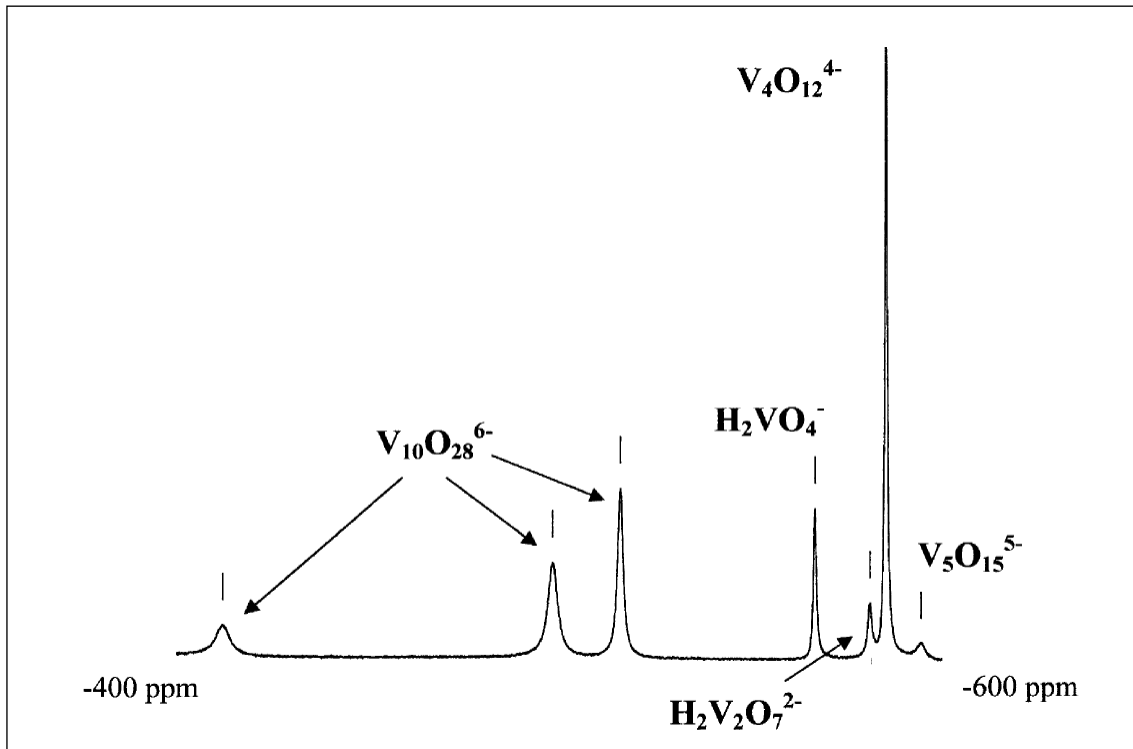


Figura 4. Espectro ^{51}V RMN de una disolución acuosa de vanadio (V) (NaCl 0.6 M, $25\text{ }^\circ\text{C}$) a $\text{pH} \approx 6$ y $\mathbf{B} = 5\text{ mM}$.¹

1.2. Química de la Φ -alanina

La Φ -alanina es un aminoácido que forma parte en la composición de todas las proteínas.

El término aminoácido define a cualquier molécula que contenga un grupo amino y un grupo ácido; sin embargo este término casi siempre se utiliza para designar un α -aminoácido. En casi todos los aminoácidos naturales el átomo de carbono α tiene configuración (S).³³

Los α -aminoácidos tienen todos un grupo carboxilo y un grupo amino unidos al átomo de carbono α , **figura 5**. Difieren unos de otros en sus cadenas laterales o grupos R, que varían en su estructura, tamaño y carga eléctrica y que influyen en la solubilidad en agua de los mismos. ³⁴

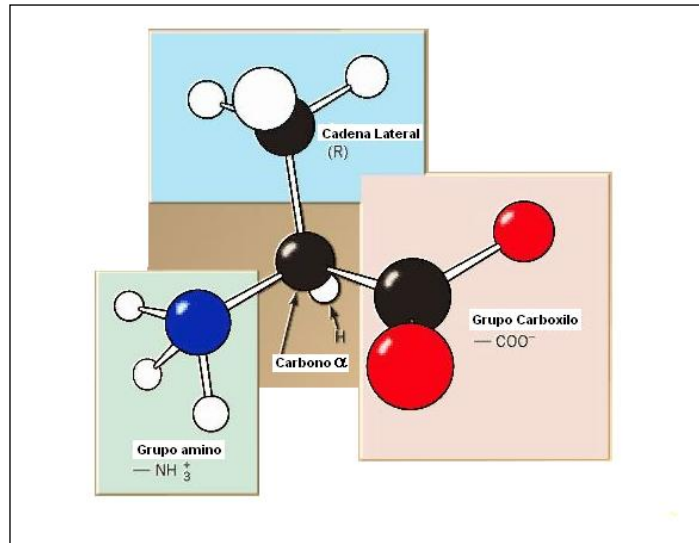
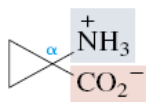


Figura 5. Estructura general de un aminoácido. ³⁴

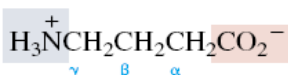
Los aminoácidos están clasificados como α , β o γ aminoácidos de acuerdo con la localización del grupo amino en la cadena carbonada que contiene la función ácido carboxílico, **figura 6**.



Acido-1-aminociclopropanocarboxílico: un α -aminoácido que es el precursor biológico del etileno en las plantas.



Acido-3-aminopropanoico: conocido como β -alanina es un β -aminoácido que conforma una de las unidades estructurales de la coenzima A.



Acido-4-aminobutanoico: conocido como ácido γ -aminobutírico, es un γ -aminoácido involucrado en la transmisión de impulsos nerviosos.

Figura 6. Clasificación de los aminoácidos, α , β o γ . ³⁴

Aunque se conocen más de 700 aminoácidos presentes en la naturaleza, 20 de ellos merecen especial atención, ya que son los presentes normalmente en las proteínas. Todos los aminoácidos que constituyen las proteínas son α -aminoácidos y con una sola excepción, contienen una función amina primaria.³⁵

El conocimiento de las propiedades químicas de los aminoácidos es de vital importancia. El tema se puede simplificar agrupando los aminoácidos en cinco clases principales basadas en las propiedades de sus grupos R, en especial su polaridad o tendencia a interactuar con el agua a pH neutro. La polaridad de los grupos R varía enormemente desde totalmente apolar o hidrofóbico hasta altamente polar o hidrofílico. Se pueden clasificar entonces en:

- **Aminoácidos con grupos R apolares alifáticos.** Los grupos R de esta clase de aminoácidos son apolares e hidrofóbicos. Las cadenas laterales de la **alanina**, valina, leucina, e isoleucina tienden a agruparse entre si en las proteínas, estabilizando las estructuras proteicas a través de interacciones hidrofóbicas. La glicina tiene la estructura más simple, aunque formalmente es apolar su muy pequeña cadena lateral, la cual no tiene contribución real en las interacciones hidrofóbicas.³⁴
- **Aminoácidos con grupos R aromáticos.** La fenilalanina, la tirosina y el triptófano con sus cadenas laterales aromáticas son relativamente hidrofóbicas. El grupo hidroxilo de la tirosina puede formar puentes de hidrogeno y constituye un grupo funcional importante en algunas enzimas. La tirosina y el triptófano son significativamente más polares que la Φ -alanina debido al grupo hidroxilo de la tirosina y al nitrógeno del triptófano.³⁴
- **Aminoácidos con grupos R polares sin carga.** Los grupos R de estos aminoácidos son más solubles en agua que los de aminoácidos apolares, debido a que forman puentes de hidrogeno con el agua. En esta clase de aminoácidos se incluyen la serina, treonina, cisteína, asparaginina y glutamina.³⁴

- **Aminoácidos con grupos R cargados positivamente (básicos).** Los grupos R más hidrofílicos son los que están cargados, sea positiva o negativamente. Los aminoácidos en los que los grupos R tienen una carga neta positiva a $pH = 7.0$ son la lisina, que tiene un grupo amino adicional en la posición ϵ de su cadena alifática; la arginina que tiene un grupo guanidino cargado positivamente y la histidina que contiene un grupo imidazol.³⁴
- **Aminoácidos con grupos R cargados negativamente (ácidos).** Los dos aminoácidos que tienen grupos R con una carga neta negativa a $pH = 7,0$ son los ácidos aspártico y el glutámico, cada uno de los cuales tiene un segundo grupo carboxilo.³⁴

La **tabla 4** agrupa los 20 α - aminoácidos más importantes.³⁴ El α -aminoácido más sencillo es la glicina gracias a la simplicidad de las cadenas laterales unidas al carbono α .³⁴

Tabla 4. Estructura de los α -aminoácidos.³⁴

Aminoácido	Estructura	Aminoácido	Estructura
<u>Ácido</u> Aspártico	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$	<u>Isoleucina*</u>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
<u>Ácido</u> Glutámico	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$	<u>Leucina*</u>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$
<u>Alanina</u>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<u>Lisina*</u>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH}_3^+ \end{array}$
<u>Arginina*</u>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{N} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	<u>Metionina*</u>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
<u>Asparagina</u>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	<u>Prolina</u>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HN}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{HC} \quad \backslash \\ \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \quad \quad \text{CH}_2 \end{array}$
<u>Cisteína</u>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{SH} \end{array}$	<u>Serina</u>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
<u>Fenilalanina*</u>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	<u>Tirosina</u>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
<u>Glicina</u>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	<u>Treonina*</u>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{HC}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
<u>Glutamina</u>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \end{array}$	<u>Triptófano*</u>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \end{array}$
<u>Histidina*</u>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{HC}=\text{C} \\ \quad \backslash \\ \text{HN} \quad \text{NH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	<u>Valina*</u>	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$

*Aminoácido esencial

Es importante destacar que los 19 α -aminoácidos restantes tienen como característica notoria, que el C_{α} , posee 4 sustituyentes distintos, mostrando por ello actividad óptica, es decir, pueden hacer girar el plano de luz polarizada cuando se examinan en un polarímetro. Este fenómeno trae como consecuencia que los compuestos que lo presentan, existan en dos formas llamadas *enantiómeros*, cuyas estructuras son imágenes especulares no superponibles y se denominan *quirales*. A cada uno de estos isómeros se le llama L – isómero y D – isómero, donde el primero corresponde al compuesto que polariza la luz hacia el lado izquierdo y el segundo que lo hace hacia la derecha.

Observando la clasificación anterior se puede notar que existen especies cargadas y esto es debido a que como los aminoácidos poseen un grupo amino básico y un grupo carboxilo ácido, entonces al ocurrir una reacción ácido – base interna en la molécula, da origen a un ión bipolar (igual número de cargas positivas que negativas), llamado *zwitterion*. De esta forma se habla de varios valores de pK_a , correspondiendo el pK_{a1} al del grupo $-\text{COOH}$ y el pK_{a2} al del grupo $-\text{NH}_3^+$. Además, se puede notar que al poseer en la misma molécula el ión carboxilato ($-\text{COO}^-$) y el amonio ($-\text{NH}_3^+$), entonces el aminoácido actúa anfotéricamente, pudiendo reaccionar, ya sea con los ácidos o con las bases, para dar el catión o el anión, respectivamente, **figura 7**.³⁶

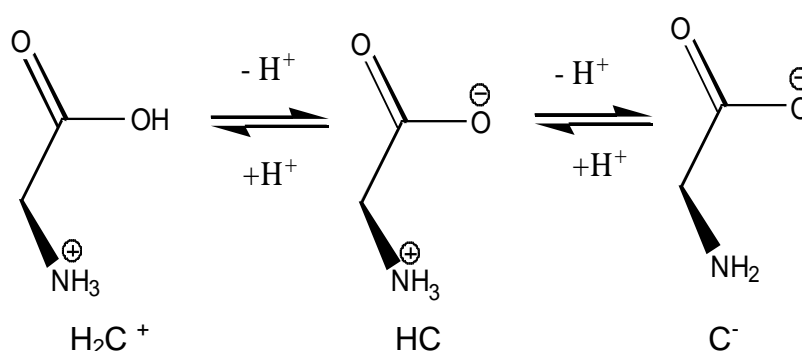


Figura 7. Equilibrios ácido-base de un aminoácido tipo HC.³⁶

La Φ -alanina es un aminoácido necesario para el buen funcionamiento del organismo; su fórmula condensada es $C_9H_{11}O_2N$ y su nombre IUPAC corresponde al ácido 2 – amino – 3 – Φ -propanóico.³⁷ Su estructura se muestra en la **figura 8**.

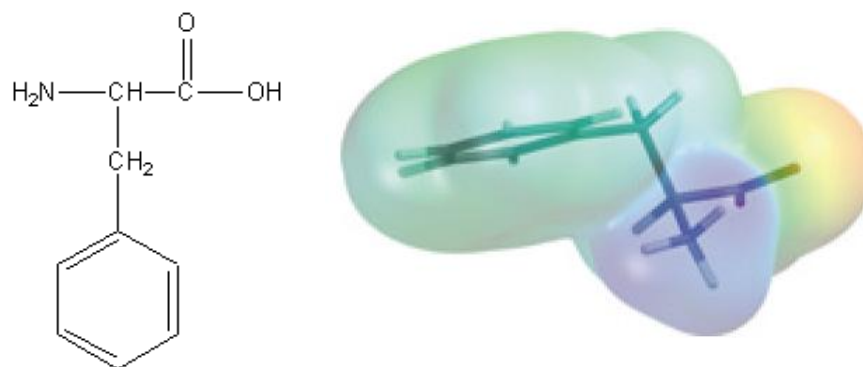


Figura 8. Estructura de la Φ -alanina

La Φ -alanina es uno de los aminoácidos que forma el sustrato de un número de sustancias (por ejemplo, melamina y adrenalina) sintetizadas por el cuerpo para propósitos especiales. El hígado normalmente reduce las cantidades excesivas de Φ -alanina por conversión a tiroxina existen cierto numero de deficiencias enzimáticas del sistema Φ -alanina-tiroxina genéticamente determinadas que dan lugar a enfermedades de las cuales la Φ -acetourea es de las mas graves. Este trastorno se caracteriza por la ausencia del sistema enzimática hepático que convierte la Φ -alanina a tiroxina. Como resultado la Φ -alanina, la cual se presenta normalmente en el plasma solo en pequeñas cantidades (1 mg/100 ml) se acumula y es excretada por la orina en cantidades superiores a las normales.³⁸

La Φ -alanina es esencial, esta se convierte en tirosina por una oxidación irreversible. Hay otras rutas menores metabólicas, pero también tienen etapas irreversibles, de manera que la Φ -alanina debe ser suministrada en la dieta de los animales superiores. Hay también etapas irreversibles en el metabolismo de la tirosina; sin embargo, si existe un exceso de Φ -alanina en la dieta por encima del requerimiento de mantenimiento del balance nitrogenado, disminuye la necesidad de

tirosina y puede desaparecer completamente por ser obtenida a partir de la Φ -alanina.

Hidroxilación de la Φ -alanina: La Φ -alanina hidroxilasa que produce tirosina es un ejemplo típico de oxidasa de función mixta, es decir, una enzima que utiliza un coenzima reducido para activar el O_2 para que a su vez ataque al sustrato.³⁹

La Φ -alanina es un intermediario en la biosíntesis de la mayoría de los compuestos fenólicos de las plantas. Los compuestos fenólicos de las plantas son biosintetizados en diferentes rutas y por ello, constituyen un grupo heterogéneo desde un punto de vista metabólico. La ruta del ácido siquímico convierte los precursores de carbohidratos derivados de la glicólisis y de la ruta de las pentosas fosfato en aminoácidos aromáticos. La ruta del ácido siquímico está presente en plantas, hongos y bacterias, pero no en animales. Los animales no son capaces de sintetizar los aminoácidos aromáticos, Φ -alanina y tirosina por lo que son nutrientes esenciales en sus dietas. La mayor parte de los compuestos fenólicos de las plantas derivan de la Φ -alanina por la eliminación de una molécula de amonio para formar ácido cinámico.⁴⁰

El único precursor directo de la tirosina es la Φ -alanina y aparte de su incorporación en las proteínas. La Φ -alanina no tiene ningún otro papel metabólico excepto el de ser precursor de la tirosina. El metabolismo de la Φ -alanina se inicia por su oxidación a tirosina, siendo la Φ -alanina un aminoácido esencial pero no la tirosina. En la formación de la tirosina, la Φ -alanina se oxida, siendo esta oxidación irreversible, catalizada por la Φ -alanina hidroxilasa.⁴¹

La Φ -alanina además de su función en la formación de proteínas es precursor de varios metabolitos importantes, como se ha mencionado puede transformarse en otro aminoácido llamado tirosina, y de este las hormonas suprarrenales, entre ellas la norepinefrina que también actúa como neurotransmisor. A diferencia de la mayoría de los α -aminoácidos la Φ -alanina posee valor terapéutico en dos formas la

D,L Φ -alanina se usa como tratamiento de síndromes de dolor crónico. La L Φ -alanina se usa como tratamiento de la depresión.⁴²

Al observar detenidamente la molécula de la Φ -alanina, se puede notar que la misma es una molécula asimétrica y tiene dos isómeros, D y L. y como resultado de esta característica se tiene los efectos estereo-selectivos en la formación de complejos, que pueden ser significativos. Se pueden formar complejos bis $M(L-L)_2$ y $M(L-L)(D-L)$ que son diastereoisoméricos y por tanto pueden presentar diferentes propiedades. La estereoselectividad ha sido detectada en las constantes de formación, pero en el caso de la Φ -alanina es insignificante.

Por otro lado, destacando que desde que el protón es desplazado este influirá en la estabilidad del metal en el complejo resultante, el cambio en la forma de los aminoácidos en ausencia y en presencia del ión metálico da lugar a métodos más generales y exactos usados para medir constantes de formación de los complejos metálicos, entonces basándonos en esto y que el protón de este aminoácido en estudio es muy ácido, ($HL \rightarrow H^+ + L^-$), como resultado de la naturaleza atractora del anillo fenílico, sus complejos metálicos tienden a ser poco estables.⁴³

En la **tabla 6** se reúnen los valores de pK_a para la Φ -alanina, reportados por diferentes autores empleando medidas de $emf(H)$ en KCl como medio iónico y a 25 °C.

Tabla 6. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ - Φ - alanina.

Medio iónico / °C	$pK_{HL/H2L}$	$pK_{HL/L}$	Ref.
KCl 0.1 M / 25	1.59	9.10	44
KCl 0.1 M / 25	-	9.11	45
KCl 0.1 M / 25	-	8.67	46
KCl 0.1 M / 25	-	9.15	47
KCl 3.0 M / 25	2.66(1)	9.43(3)	48
KCl 3.0 M / 25	2.58 (1)	9.52 (1)	37

Se observa que los valores de los $pK_{HL/L}$ son del mismo orden para similares condiciones. Resulta interesante notar que sólo existe tres trabajos, donde se reporta el valor del $pK_{HL/H2L}^+$.

Para el estudio de los sistemas de V(V,IV) debemos conocer todos los posibles sistemas involucrados, es decir, las hidrólisis de todos los iones presentes, las reacciones ácido-base del ligando y los sistemas individuales H-V(V)-ligando y H-V(IV)-ligando. A continuación se muestran dichos sistemas.

1.3. Complejos de V(V) y Φ -alanina

En el 2007, Rodríguez ^{ref} estudió el sistema H^+ - VO_2^+ - Φ -alanina, empleando medidas de $emf(H)$ en KCl 3.0 M y a 25 °C, reportando las especies mostradas en la **tabla 8**.

Tabla 8. Constantes de equilibrio β_{pqsr} (nivel H^+ - VO_3^- - HL) y β_{pqr} (nivel H^+ - VO_2^+ - L^-) de los complejos del sistema H^+ - V(V) - Φ -alanina (25 °C, KCl 3.0 M).

Especies		Log β_{pqr}
Nivel VO_3^- /HL	Nivel VO_2^+ /L ⁻	
$H_3VO_3(HL)^{2+}$	$H_2VO_2L^{2+}$	11.83(9)
$H_2VO_3(HL)$	HVO_2L^+	9.6(2)
$HVO_3(HL)$	VO_2L	7.58(8)
$VO_3(HL)$	$OHVO_2L^-$	2.4(2)
$\sigma(\theta_c)$		0.056

1.4. Complejos de V(IV) y Φ -alanina

En el 2005, Molina ^{ref} estudió el sistema H^+ - VO^{2+} - Φ -alanina mediante medidas de *emf*(H) en KCl 3.0 M y a 25 °C, reportando las especies $HVOL^{2+}$ y VOL^+ . La **tabla 7** presenta las constantes de estabilidad de las mismas.

Tabla 7. Constantes de estabilidad β_{pqr} del sistema H^+ - VO^{2+} - Φ -alanina, según la reacción general $p H^+ + q VO^{2+} + r HL \rightleftharpoons H_p(VO)_q(HL)_r^{p+2q}$

Especies	log β_{pqr}
$HVOL^{2+}$	-2.00 (4)
VOL^+	2.1 (2)
$\sigma(\theta_c)$	0.019

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

Los complejos de valencia mixta son una clase no muy estudiada de compuestos inorgánicos que contienen iones del mismo elemento en dos diferentes estados formales de oxidación. Aunque existe cierto número de referencias que muestran que se han estudiado varios ejemplos individuales de estos complejos, raramente han sido tratados como una clase y no se han establecido claramente sus propiedades en términos de sus estructuras electrónicas y moleculares.⁴⁹

Uno de los mas primeros y más importantes ejemplos es el llamado ion Creutz-Taube, $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pyz})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{5+}$, **figura 9**, donde pyz es el ligando pirazina puente. La pregunta que esta fórmula plantea es si los dos átomos de rutenio son un Ru(II) localizado y un Ru(III) también localizado ó si los electrones están suficientemente deslocalizados para dar dos átomos de Ru equivalentes en un estado de oxidación +2,5. El problema puede ser expresado (pero no resuelto) escribiendo una función de onda Ψ para Ru(III)-Ru(II) y expresando el estado fundamental deslocalizado global por la función de onda: $\Psi = c \Psi + c' \Psi'$. Cuando $c = 0$ o $c' = 0$ esto corresponde a una localización completa y cuando $c^2 = c'^2$, entonces corresponde a la deslocalización completa.⁵⁰

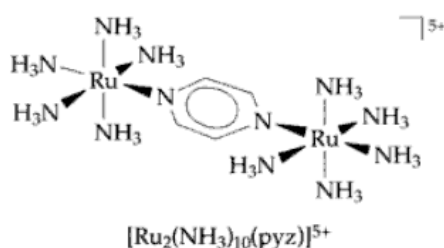


Figura 9. Complejo de Ru(II, III) llamado ion Creutz-Taube.⁵⁰

Una clasificación de los complejos de valencia mixta fue hecha por Robin y Day,⁴⁹ donde las diferencias en la intensidad de la interacción es la que determina qué tipo de complejo es:

- **Clase I de complejos**, donde los electrones se encuentran completamente localizados comprende un gran número de óxidos y sulfuros metálicos sólidos que parecen curiosos desde el punto de vista de los números de oxidación. Por ejemplo, el estado de oxidación aparente del plomo en Pb_3O_4 puede considerarse como una mezcla de los dos estados de oxidación ordinarios Pb (IV) y Pb (II).
- **Clase II intermedios**, que está constituida por compuestos en los que se observan transiciones de intervalencia (IT), en las que un electrón es excitado desde la capa de valencia de un átomo a la de otro. Por tanto corresponden a transiciones de transferencia de carga de metal a metal. Como en el caso del ion Creutz-Taube, las transiciones de intervalencia son intensas si hay un ligando puente entre los dos centros. Las propiedades magnéticas de los compuestos de la clase II, a temperatura ambiente dan escasa información de las diferencias con los complejos localizados, pero las interacciones magnéticas entre posiciones se hacen más evidentes a temperaturas bajas.
- **Clase III**, con complejos donde los electrones se encuentran completamente deslocalizados, comprende aquellos casos en los que la formación de enlaces metal-metal covalentes o metálicos conduce a la deslocalización de carga ($c^2 = c'^2$). Por ejemplo, el conductor metálico Ag_2F , de color bronce, contiene capas de átomos de Ag con enlaces metal - metal portadores de carga positiva.⁵⁰

Los sistemas de valencia mixta son de gran interés debido a que sus propiedades son raras veces sólo la suma de las propiedades de los dos iones metálicos considerados separadamente, como con las moléculas orgánicas que presentan resonancia hay frecuentemente una interacción entre los iones metálicos lo cual produce los cambios más dramáticos en las propiedades físicas del sistema.

Así por ejemplo, $W^{VI}O_3$ y $Li_xW^VO_3$ son aislantes mientras que el compuesto de valencia mixta $Li_xW_x^VW_{1-x}^{VI}O_3$ es un conductor, los cristales $K_4Fe^{II}(CN)_6$ y $Fe_2^{III}(SO_4)_3$ son amarillo pálido mientras que los cristales de $KFe^{III}Fe^{II}(CN)_6$ es azul oscuro, y las sustancias paramagnéticas pueden volverse ferromagnéticas o diamagnéticas, todo por cambios de estado de oxidación de una parte de de los iones metálicos en el sistema por una o más unidades.⁴⁹

Los compuestos de valencia mixta de vanadio que por sus propiedades estructurales y electrónicas, han recibido gran atención son los óxidos intermedios entre V_2O_3 y V_2O_5 . Hoscheck y Klemm^{49,51} fueron los primeros en realizar un estudio sistemático del sistema, identificaron tres fases de valencia mixta, α ($VO_{1.80}-VO_2$), α' ($VO_2-VO_{2.2}$) y β ($VO_{1.65}-VO_{1.8}$), en adición a V_2O_3 , el cual tiene una estructura similar a V_2O_5 , basada en unidades octaédricas VO_6 muy distorsionadas.

Se han encontrado un número de minerales de V(IV,V) conocidos con el nombre global de vanadil-vanadatos de los cuales se conoce las dimensiones de la celda unitaria, aunque no se reportan detalles estructurales ó sus propiedades físicas.⁵²

En 1955, Glemser⁵³ preparó el óxido hidratado con fórmula $V_6O_{20}H_{12}$ al reducir una suspensión de V_2O_5 en cloruro de amonio concentrado y zinc. A través de estudios de rayos X posteriormente se determinó una estructura compatible con una celda unitaria tetragonal. Este es uno de los óxidos de vanadio valencia mixta de los cuales se conoce más detalle respecto a su estructura.

Desde comienzos del siglo XVIII ha sido conocida la existencia de los complejos de valencia mixta, cuyas características más resaltantes son su intensa coloración y conductividad eléctrica, lo que genera un sin número de aplicaciones entre las cuales se encuentran la fabricación de tinturas, catálisis, dispositivos de fijación relojería y en la fabricación de soportes antiestáticos.⁵⁴

En años recientes ha habido un gran interés en el estudio de los complejos del ion de valencia mixta $V_2O_3^{3+}$ con ligandos como el 8-quinolil, la acetilacetona-2,2'-dipiridina, NTA y otros similares, tanto en estado sólido como en disolución.⁵²⁻⁵⁷ El componente V(IV) de estos complejos da lugar a bandas d-d similares a las de los complejos del ion VO^{2+} , pero adicionalmente se presenta una banda de intervalencia IT en la región 900-1000 nm.⁵⁸

En el CES se realizó un estudio sobre el sistema $H^+ - V(V) - V(IV)$, encontrando que el modelo que en definitiva mejor ajustó los datos experimentales fue el conformado por las especies $V_2O_3^{3+}$, $V_2O_3(OH)_2^+$, $V_2O_3(OH)_3$ y $V_2O_3(OH)_4^-$. La **tabla 9** muestra las correspondientes constantes de equilibrio.³²

Tabla 9. Especies y constantes de hidrólisis del ion $V_2O_3^{3+}$ (KCl 3.0 M, 25 °C).³²

Especie	$-\log \beta_{pqr}$
$V_2O_3^{3+}$	-1.48 (3)
$[V_2O_3(OH)]^{2+}$	1.6
$[V_2O_3(OH)_2]^+$	2.86 (3)
$V_2O_3(OH)_3$	7.1 (2)
$[V_2O_3(OH)_4]^-$	10.6 (1)
$\sigma (\theta_B)$	0.028

1.6. Complejos V(V,IV) y Φ -alanina

Después de una revisión bibliográfica, no se halló información sobre los posibles complejos de valencia mixta de vanadio(IV,V) y la Φ -alanina, lo que motiva la realización de este Trabajo Especial de Grado.

2. FUNDAMENTO TEORICO

2.1. Ley de acción de masas

En general, en disolución acuosa la interacción de varios reactivos A, B, C y L para formar uno o varios complejos $A_p B_q C_r L_s$, brevemente (p, q, r, s), según el esquema general de reacciones [7], se cuantifica en el equilibrio por la ley de acción de masas [8], donde a, b, c y ℓ son las concentraciones en equilibrio de los



$$c_{pqrs} = \varphi_{pqrs} \beta_{pqrs} a^p b^q c^r \ell^s \quad [8]$$

reactivos A, B, C, L, y c_{pqrs} , β_{pqrs} y φ_{pqrs} representan la concentración, la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p, q, r, s), respectivamente.²⁴

Los balances de masas de los reactivos A, B, C, L vienen dados por las ecuaciones [9] - [12], respectivamente.

$$A = a + \sum \sum \sum p \varphi_{pqrs} \beta_{pqrs} a^p b^q c^r \ell^s \quad [9]$$

$$B = b + \sum \sum \sum q \varphi_{pqrs} \beta_{pqrs} a^p b^q c^r \ell^s \quad [10]$$

$$C = c + \sum \sum \sum r \varphi_{pqrs} \beta_{pqrs} a^p b^q c^r \ell^s \quad [11]$$

$$L = \ell + \sum \sum \sum s \varphi_{pqrs} \beta_{pqrs} a^p b^q c^r \ell^s \quad [12]$$

2.2. Escala de actividades

Hace años, Biedermann y Sillén⁶⁰ demostraron que en disoluciones de un electrolito inerte y con altas concentraciones del mismo, tanto los coeficientes de actividad de los reactivos y complejos permanecen constantes e iguales a uno ($\varphi_{pqrs} = 1$), siempre que la concentración de las especies reaccionantes y los productos mantengan un nivel por debajo del 20 % de la concentración de los iones del medio

iónico. Debido a esto es posible trabajar con concentraciones en lugar de actividades en las expresiones termodinámicas como la *Ley de acción de Masas*, la *Ecuación de Nernst*, etc., lo cual ha permitido en los últimos años que en el estudio de equilibrios complicados sea empleado el método del medio iónico inerte.

En otras palabras, en disoluciones acuosas la escala de actividades se considera el coeficiente de actividad como $\varphi_{pqrs} = 1$ en la ecuación [7] conforme se disminuye notablemente la concentración (dilución infinita) y, análogamente, en la escala de medio iónico inerte se define suponiendo que los coeficientes de actividad se hacen iguales a acción de masas [5] se reduce a la ecuación [13] la unidad, según la composición de la disolución se acerca a la del medio iónico.³⁹

$$c_{pqrs} = \beta_{pqrs} a^p b^q c^r f^s \quad [13]$$

3. OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo fue realizar el estudio de los sistemas:

- ❖ H^+ - Φ -alanina

- ❖ H^+ - V(V,IV) - Φ -alanina

mediante medidas de $emf(H)$ en KCl 3.0 M y a 25 °C, con el fin de confirmar las constantes de acidez (pK_a) de la Φ -alanina que habían sido previamente determinadas en este laboratorio y fundamentalmente, averiguar que especies de valencia mixta $H_pV_2O_3L_s^{(p+3-s)}$ se forman, calculando sus constantes de estabilidad .

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos y disoluciones

- a. Calibración del material volumétrico
- b. Se utilizaron los siguientes reactivos:
 - HCl ampolla Fixanal Riedel-de Haën 0.100M
 - KOH ampolla Fixanal Riedel-de Haën 0.100M
 - KCl Merck p.a
 - V_2O_5
 - Φ -alanina ($C_3H_7NO_2$) Merck
 - V_2O_5 KTH p.a.
 - $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ Merck p.a
 - N_2 libre de CO_2
 - Agua tridestilada

a partir de los cuales se prepararon las siguientes disoluciones:

- ❖ **{mi}** \equiv disolución del medio iónico 3.0 M. Se preparó por pesada de KCl seco a 110 °C, disolución y aforó en atmósfera de N_2
- ❖ **{H}** \equiv disolución de (K, H) Cl 3.0 M, se preparó por pesada y disolución del KCl, previa adición de la ampolla de HCl; se aforó y luego se normalizó frente a la solución básica **{OH}**
- ❖ **{OH}** \equiv disolución de K(OH, Cl) 3.0 M, igualmente por pesada y disolución del KCl, previa adición de la ampolla de KOH, la disolución se aforó en atmósfera de N_2 y posteriormente, se normalizó frente ($KHC_8H_4O_4$).
- ❖ **{V(V)}** \equiv esta disolución se preparó a partir del V_2O_5 que se disolvió en KOH, (KCl 3000 mM), en atmósfera de N_2 , la disolución resultante se normalizó con una disolución de Fe(II) en H_2SO_4 1.0 M, la cual a su vez se valoró vs. $KMnO_4$ 0,1 N.

- ❖ **{V(IV)}** ≡ se empleó por pesada directa del compuesto $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- ❖ La Φ -alanina se empleó por pesada directa del producto comercial recristalizado y seco.

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 permite medir al menos una de las concentraciones en equilibrio de las especies iónicas en disolución con gran exactitud y sin suposiciones.

En este trabajo la concentración de los iones H^+ en equilibrio, h , se determinó mediante la pila [14], 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 [14] viene dado por la ecuación [15], siendo E_0 el potencial normal y J, una constante relacionada con el potencial de difusión en la unión líquida //.⁶⁰

$$E = E_0 + J h + 59.16 \log h \quad [15]$$

Ahora bien, en disoluciones que sólo contengan ácido ó base fuerte, se cumple el balance de H^+ [16].⁶⁰

$$h = \text{H} + K_w h^{-1} \quad [16]$$

A $pH < 7$ se tiene que $h = \text{H}$ y la ecuación [15] se transforma en la [17].

$$E - 59.16 \log \text{H} = E_0 + J \text{H} \quad [17]$$

En consecuencia, se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila [14], valorando una alícuota de la disolución {H} por adiciones sucesivas de la disolución {OH}, hasta alcanzar el punto de equivalencia.⁶¹

4.3. Instrumentos de medida

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



Figura 10. Imagen del equipo empleado.³⁷

4.4. Procedimiento de medida

Las medidas de $emf(H)$ se llevaron a cabo valorando la 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 está provisto de una tapa con varias bocas disponibles, en las cuáles se colocaron el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y la salida de gases.

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(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 de agua del medio iónico, respectivamente. Tanto el equipo, como el operador permanecieron en un ambiente termostatzado a 25.0 (1) °C.

Se realizaron varios experimentos, cada uno de los cuales comprendieron dos etapas.

En la *etapa 1* donde se llevo a cabo una titulación ácido-base fuerte.

En el estudio del sistema H^+ - Φ -alanina, después de culminar la *etapa 1*, en la *etapa 2* se agregó una cantidad pesada de ligando y al disolverse éste completamente, se agregó desde una bureta porciones de la disolución **{H}** u **{OH}**.

En el estudio del sistema H^+ - V(V,IV) - Φ -alanina también después de finalizar la *etapa 1*, en la *etapa 2* se añadió una cantidad pesada de $VOSO_4 \cdot 5H_2O$, seguidamente una alícuota de disolución de **{V(V)}** y finalmente, una cantidad

pesada de ligando. Al disolverse éste completamente, se tituló con la disolución $\{\mathbf{H}\}$ u $\{\mathbf{OH}\}$.

Se utilizaron varias relaciones ligando V(V):V(IV) $\mathbf{R} = 2:1:1, 3:1:1$ y $4:1:1$.

4.5. Tratamiento de los datos

Los datos fueron analizados por medio del programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.⁶⁰⁻⁶²

En la *etapa 1* se minimizó la función [18], a fin de obtener los parámetros E_0 y J de la pila [11].

$$U = \sum (h - \mathbf{H})^2 \quad [18]$$

Los datos de la *etapa 2* se analizaron minimizando las funciones [19] - [21]

$$U_1 = \sum (E - E^*)^2 \quad [19]$$

$$U_2 = \sum (\theta_L - \theta_L^*)^2 \quad [20]$$

$$U_3 = \sum (\theta_{Lf} - \theta_{Lf}^*)^2 \quad [21]$$

donde θ_L es el n^0 medio de iones H^+ asociados por mol de Φ -alanina y θ_{Lf} representa el número medio de moles de H^+ asociados por mol de ligando descontado las contribuciones debidas a los sistemas ya conocidos. Las variables θ_L^* , θ_{Lf}^* y E^* son los correspondientes valores calculados, según el modelo de especies que se suponga.

Ahora bien, como las sumas de mínimos cuadrados [19] - [21] pueden considerarse una función de las nk constantes de equilibrio involucradas en cada caso y de los nks errores sistemáticos en E_o , J y en las concentraciones totales **H**, **B** y **L**, se puede buscar aquel modelo que incluya todas las especies razonablemente posibles, variando sistemáticamente la combinación de constantes de equilibrio y errores, hasta alcanzar un valor mínimo de las sumas de mínimos cuadrados U ó bien, de las respectivas dispersiones.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Sistema H⁺- Φ-alanina

Las constantes de acidez (pK_a) del sistema H⁺- Φ-alanina se determinaron de acuerdo a las reacciones [24] y [25], **tabla 11**.

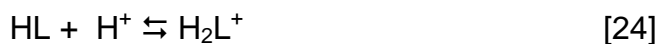


Tabla 11. Valores de pK_a de la Φ-alanina (KCl 3.0 M, 25 °C).

Reacción	pK_a
$\text{H}_2\text{L}^+ \rightleftharpoons \text{HL} + \text{H}^+$	9.55 (1)
$\text{HL} \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}^+$	2.54 (1)
$\sigma(\theta_L)$	0.009

En la **figura 11** se representan los datos experimentales en términos de $\theta_L(-\log h)$.

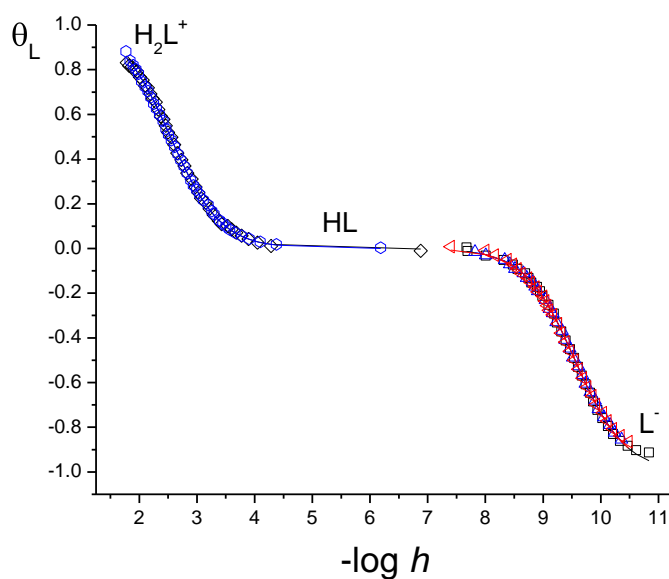


Figura 11. Datos de $\theta_L(-\log h)$ del sistema H⁺- Φ-alanina (KCl 3.0 M, 25 °C).

En la figura se observa un buen ajuste. En el intervalo de $4.5 \leq -\log h \leq 7.5$ ($\theta_L = 0$) predomina la especie neutra HL probablemente en equilibrio con la forma el *zwiteriónica* HL^\pm , la cual pierde un protón ($-\log h \approx 11$, $\theta_L = -1$) formando el anión L^- . Por otro lado, la especie neutra HL a su vez es capaz de aceptar otro H^+ ($-\log h < 4$, $\theta_L = 1$) para formar el catión H_2L^+ . El diagrama de distribución de especies de la **figura 12** da cuenta de estos hechos.

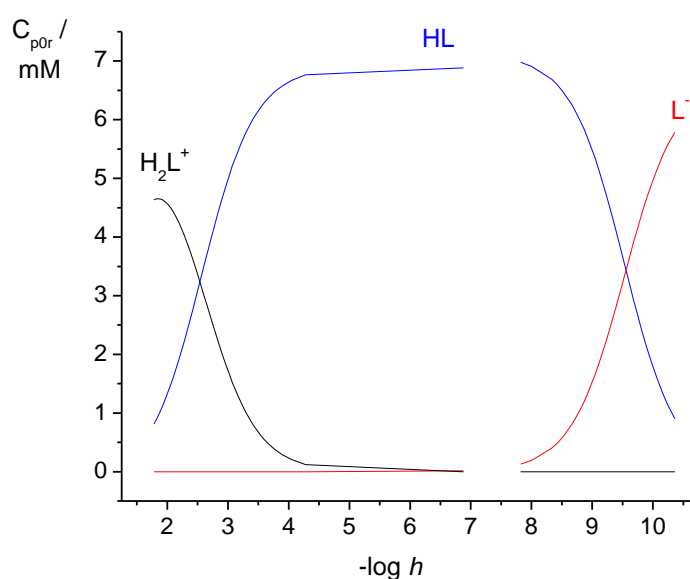


Figura 12. Diagrama de distribución de especies de la Φ -alanina.

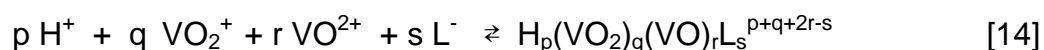
A modo comparativo, la **tabla 12** muestra los valores de pK_a reportados en la bibliografía,^{48, 37} los obtenidos en este trabajo.

Tabla 12. Valores de pK_a de la Φ -alanina (KCl 3.0 M, 25 °C) reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo.

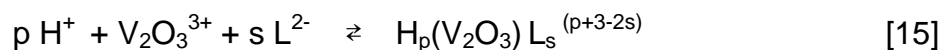
Medio / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	$\sigma(\theta_L)$	Ref.
KCl 3.0 M / 25	2.66(1)	9.43(3)	0.02 ₅	48
"	2.58 (1)	9.52 (1)	0.008	37
"	2.54 (1)	9.55 (1)	0.009	Este trabajo

5.2. Sistema H^+ - V(V, IV)- Φ - alanina

Los datos del sistema H^+ - V(V) - V(IV) - Φ -alanina fueron analizados, **tabla 13**, de acuerdo a la reacción general [14] o bien, según la reacción [15], puesto



que siendo $q = r = 1$, *columna 2*, se trata de especies cuyo núcleo central es el



agrupamiento de valencia mixta $V_2O_3^{3+}$, formado según la reacción [16] con



una constante de estabilidad $\beta_{0110} = 0.033$, **tabla 9**.

Tabla 13. Valores de la constantes de equilibrio de los complejos del sistema H^+ - $V_2O_3^{3+}$ - Φ -alanina (KCl 3.0 M, 25 °C).

especies	p, q, r, s	Log β_{p11s} (3σ)		
$[H(HV_2O_3)L]^{3+}$	2,1,1,1	34.63 (3)	34.60 (3)	34.60 (8)
$[HV_2O_3L]^{3+}$	1,1,1,1	32.0 (1)	31.5 < 31.8	32.0 (2)
$[V_2O_3L]^{2+}$	0,1,1,1	29.72 (4)	29.78(5)	29.77 (5)
$[(OH)V_2O_3L]^+$	-1,1,1,1	26.2 (1)	-	26.2 (2)
$(OH)_2V_2O_3L$	-2,1,1,1	22.65 (7)	22.6 (1)	22.64 (7)
$[HV_2O_3L_2]^{2+}$	1,1,1,2	41.67 (5)	41.63 (7)	41.58 (6)
$[V_2O_3L_2]^+$	0,1,1,2	38.2 (1)	38.2 (2)	38.21 (9)
$(OH)V_2O_3L_2$	-1,1,1,2	34.77 (5)	34.88 (6)	34.78 (3)
	$\sigma(\theta_c)$	0.022		
	$\sigma(\theta_{cf})$		0.067	
	$\sigma(E)$			1.6 mV

Las **figuras 13 - 15** muestra los resultados en términos de $E(v)$, $\theta_L(-\log h)$ y $\theta_{Lf}(-\log h)$, respectivamente. Se aprecia un buen ajuste entre los datos (puntos) y el modelo propuesto (líneas de trazo continuo).

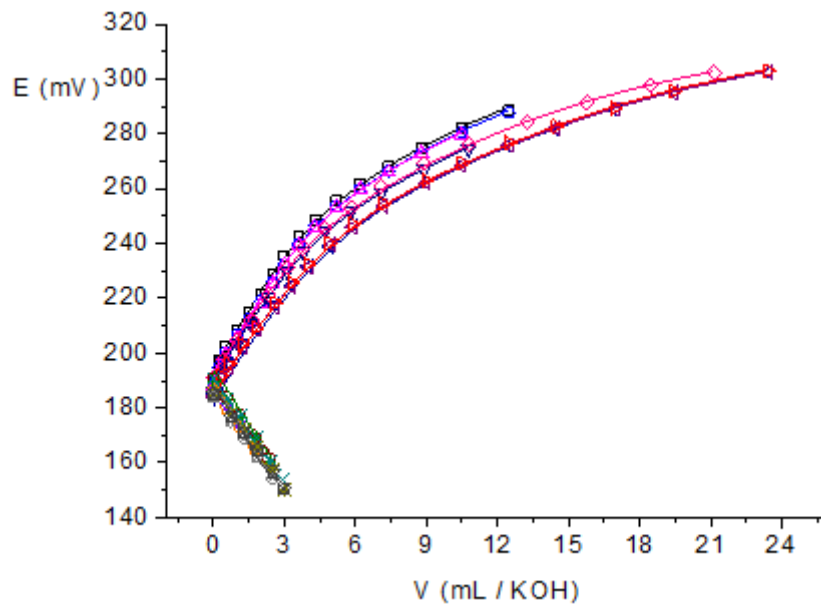


Figura 13 Datos $E(v)$ del sistema H^+ - $\text{V}(\text{V,IV})$ - Φ - alanina (KCl 3.0 M, 25°C), $R = 2:1:1$, $3:1:1$ y $4:1:1$.

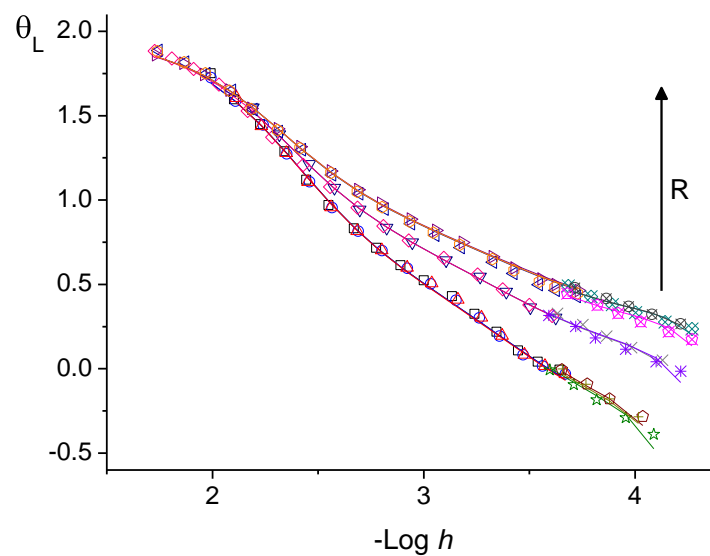


Figura 14. Datos $\theta_L(-\log h)$ del sistema H^+ - $\text{V}(\text{V,IV})$ - Φ -alanina (KCl 3.0 M, 25°C), $R = 2:1:1$, $3:1:1$ y $4:1:1$.

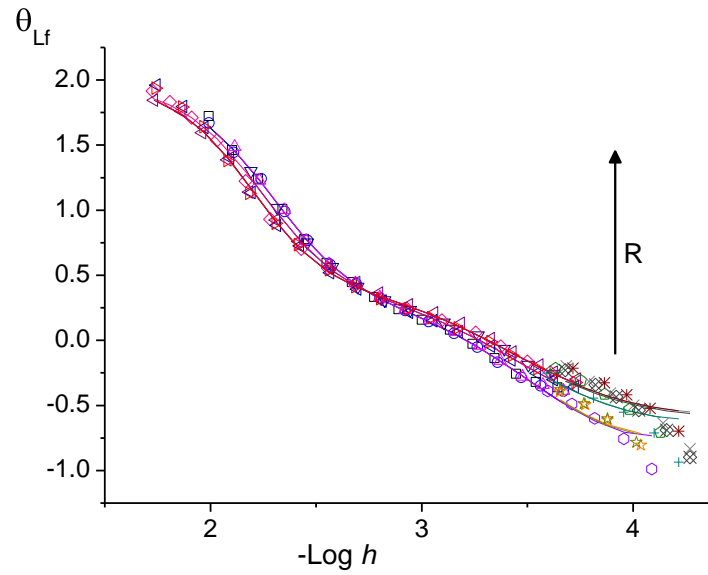


Figura 15. Datos $\theta_{Lf}(-\log h)$ del sistema H^+ - V(V,IV) - Φ -alanina (KCl 3.0 M, 25 °C), $R = 2:1:1, 3:1:1$ y $4:1:1$

En las **figuras 16 -18** se dan los diagramas de distribución de especies para $R = 2:1:1, 3:1:1$ y $4:1:1$, respectivamente.

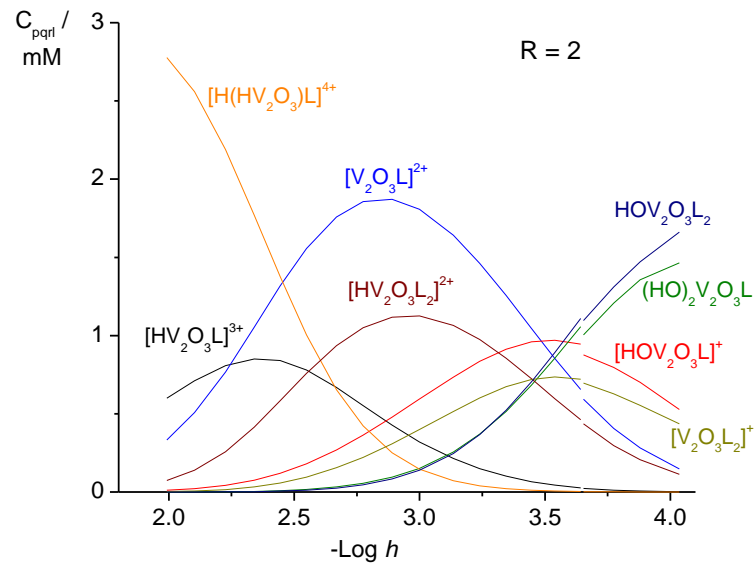


Figura 16. Diagrama de distribución de especies para $R = 2:1:1$.

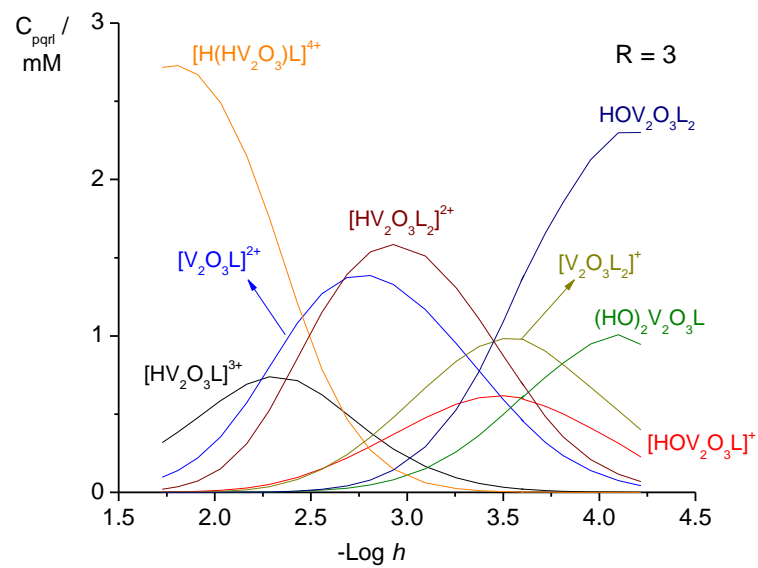


Figura 17. Diagrama de distribución de especies para $R = 3:1:1$.

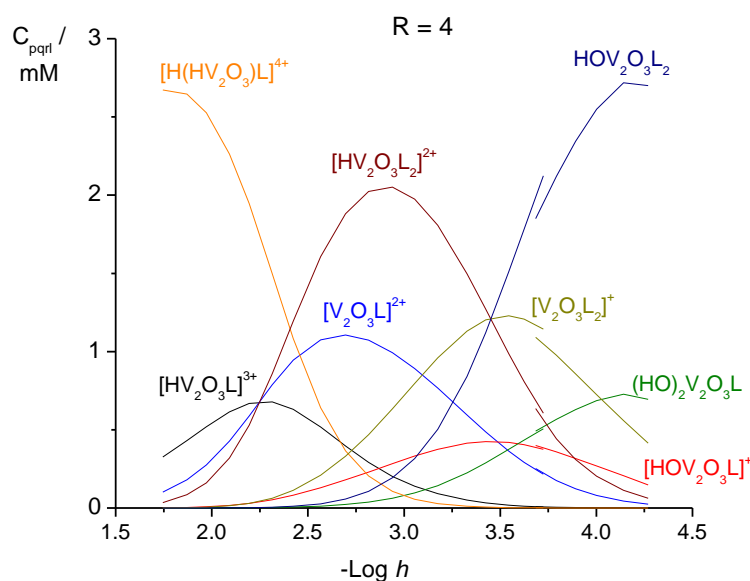


Figura 18. Diagrama de distribución de especies para $R = 4:1:1$.

En la **figura 16** se observa que para $R = 2$ la especie $[\text{H}(\text{HV}_2\text{O}_3)\text{L}]^{4+}$ predomina a $-\text{log } h < 2.5$; en el intervalo $2.5 < -\text{log } h < 3.5$ lo hace la especie $[\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^{2+}$ y por último la hidroxio-especie $\text{OHV}_2\text{O}_3\text{L}_2$ es mayoritaria a $-\text{log } h > 3.5$.

Asimismo, en las **figuras 17 y 18** se ve que para $-\text{log } h < 2.5$ la especie $[\text{H}(\text{HV}_2\text{O}_3)\text{L}]^{4+}$ continua siendo la predominante aún para estas relaciones $R = 3$ y 4 . La concentración de la especie $[\text{HV}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{2+}$ aumenta al incrementarse R , siendo la especie predominante en el intervalo $2.5 < -\text{log } h < 3.5$ y también se ve una disminución en la concentración de la especie $[\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^{2+}$. Para $-\text{log } h > 3.5$ predomina la especie $\text{HOV}_2\text{O}_3\text{L}_2$ que aumenta su concentración al aumentar R . También se observa la disminución de la concentración de las especies $(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}$ y $[\text{HOV}_2\text{O}_3\text{L}]^+$ al crecer R .

La especie $[\text{H}(\text{HV}_2\text{O}_3)\text{L}]^{4+}$ se considera de esta manera, presumiendo que el segundo H^+ se ubica sobre alguno de los átomos de oxígeno del ión valencia mixta.

Esta proposición se basa en la distancia del enlace V=O, que es bien conocido, que dicha distancia depende del carácter dador del ligando asociado, tiende a aumentar en presencia de ligandos dadores de densidad de carga, lo que favorecería que el átomo de oxígeno se protone a *pH* muy ácidos.

Para constatar esta premisa comparamos este sistema con los cálculos teóricos realizados para un sistema similar (H^+ - $V_2O_3^{3+}$ -ácido aspártico), en la tabla 14 se muestra los resultados de cálculos ab initio mediante HyperChem, utilizando como base de cálculo SMALL (3-21G) realizando una minimización geométrica, considerando las distancias de enlace y la densidad de carga según las estructuras que se muestran en la figura 17. En esta tabla se observa como la densidad de carga del átomo del oxígenos 2 (según figura 17) aumenta de -0.28 a -0.37, al incluir al ligando en la estructura. También podemos observar un aumento de la distancia del enlace 3-4 de 1.75 Å a 1.84 Å.

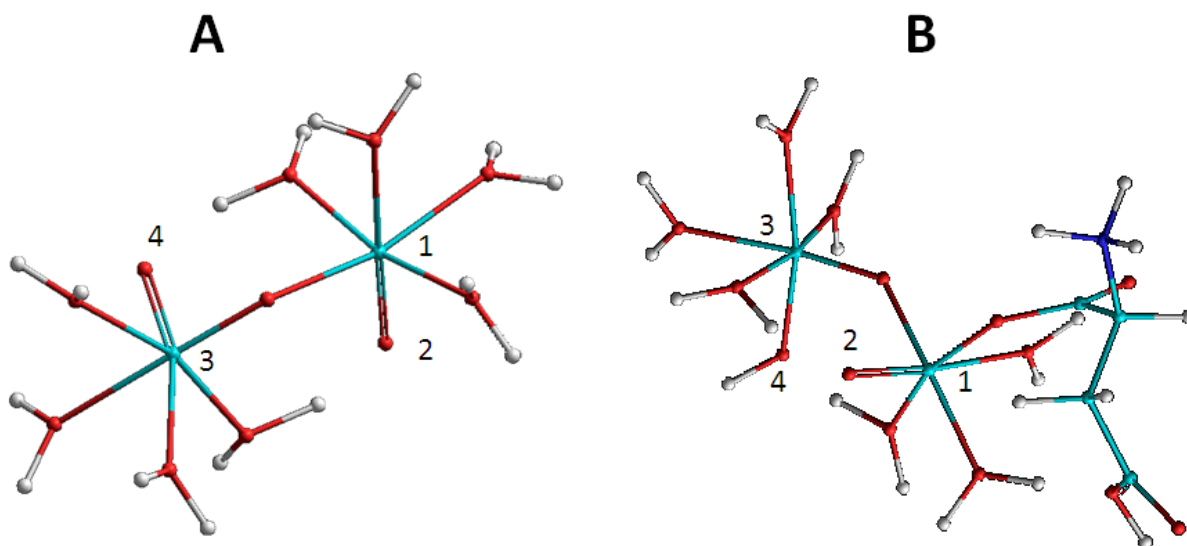


Figura 19. Estructuras minimizadas mediante calculo Ad initio, por Hyperchem, A) $[V_2O_3(H_2O)_8]^{3+}$, B) $[H_2(HV_2O_3)L(H_2O)_7]^{4+}$ para el ácido aspártico.

Tabla 14. Valores obtenidos de distancia de enlace y densidad de carga mediante el análisis mediante Hyperchem de las estructuras mostradas en la figura 17.

Especie	Enlace	Distancia Å	Átomo de Oxígeno	Densidad de Carga
$[V_2O_3(H_2O)_8]^{3+}$	1-2	1.53	2	-0.28
	3-4	1.75	4	-0.47
$[H_2(HV_2O_3)L(H_2O)_7]^{4+}$	1-2	1.51	2	-0.37
	3-4	1.84	4	-0.45

Las **figuras 20 - 27** muestran las estructuras propuestas para los diferentes complejos. En todos los casos los átomos se representan con los siguientes colores.

- Oxígeno
- Hidrogeno
- Vanadio
- Carbono
- Nitrógeno

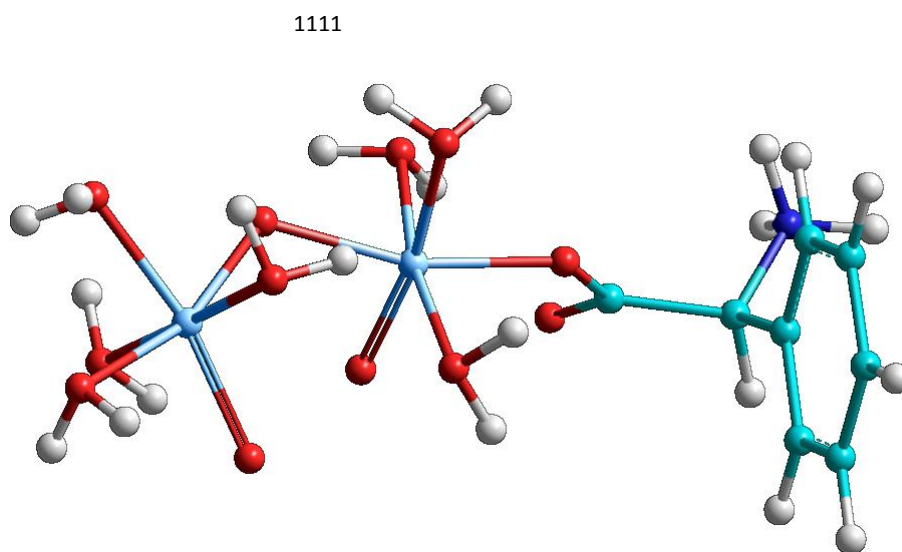


Figura 19. Estructura del complejo $[HV_2O_3L]^{3+}$,

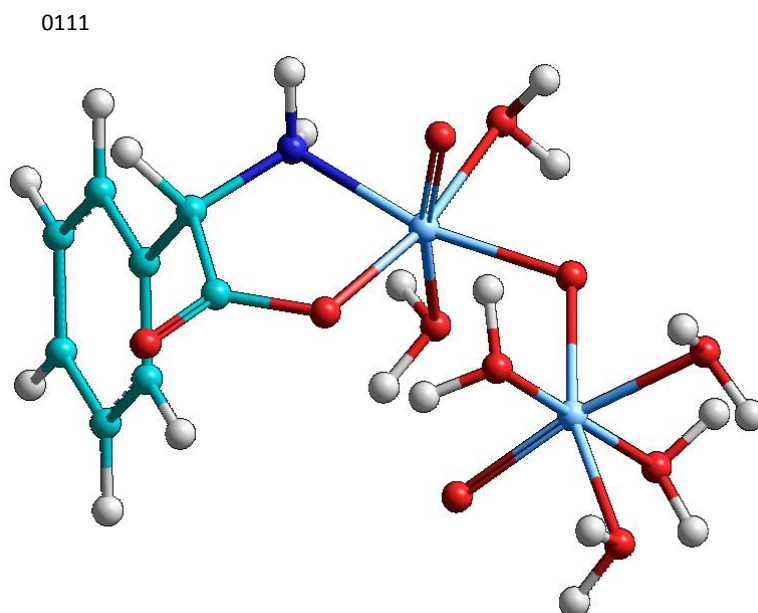


Figura 20. Estructura del complejo $[V_2O_3L]^{2+}$

2111

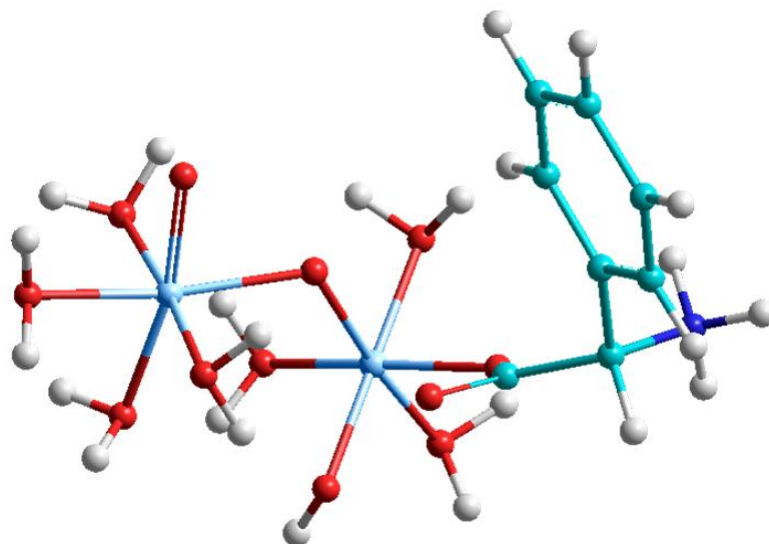


Figura 21. Estructura del complejo $[H(HV_2O_3)L]^{4+}$

-1111

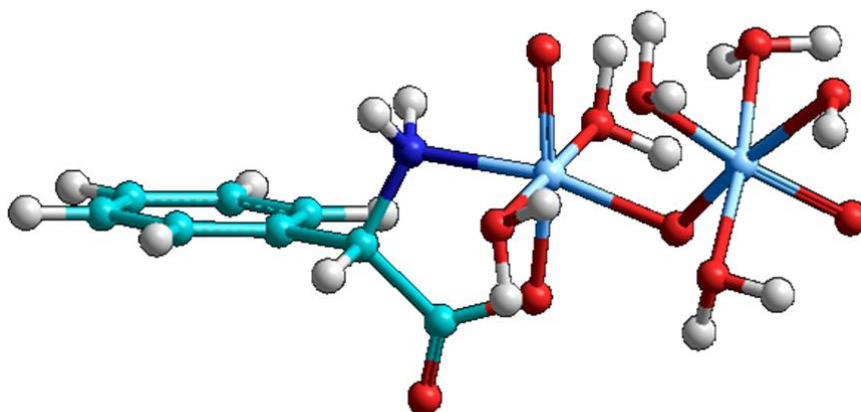


Figura 22. Estructura del complejo $[OHV_2O_3L]^+$

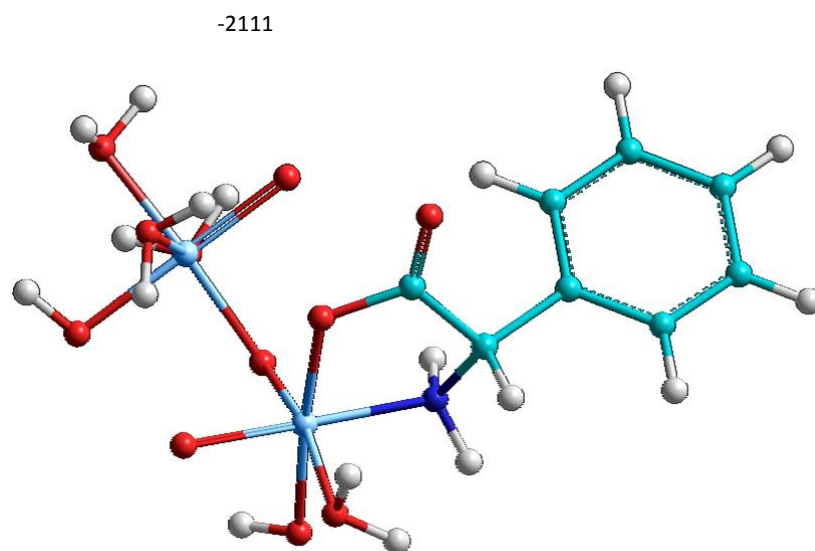


Figura 23 Estructura del complejo $(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}$

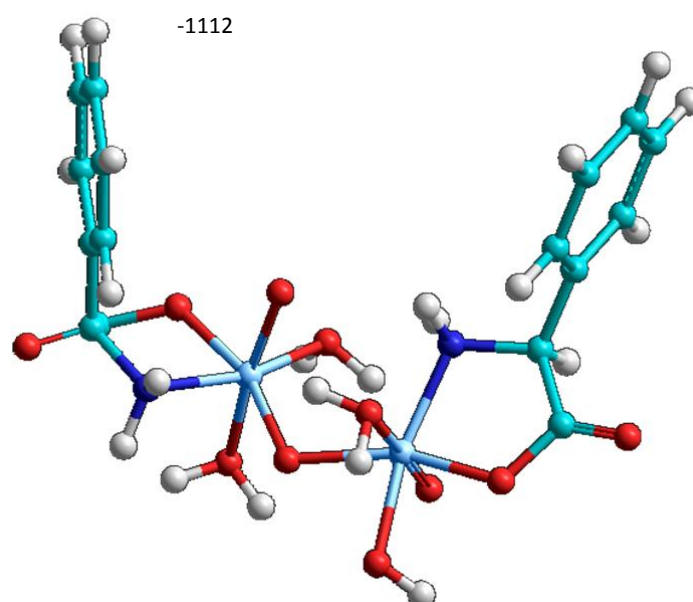


Figura 24 Estructura del complejo $\text{OHV}_2\text{O}_3\text{L}_2$

1112

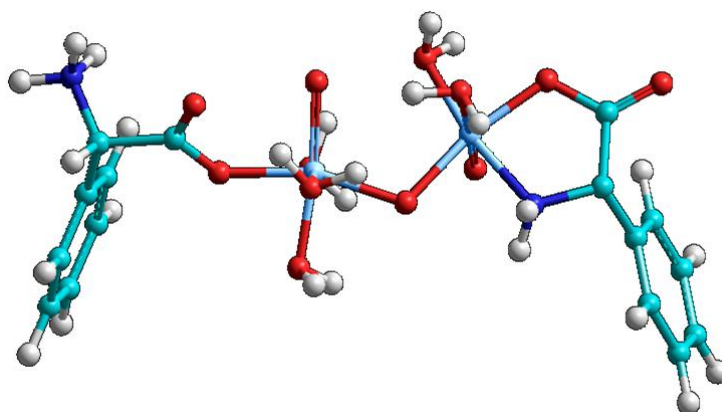


Figura 25 Estructura del complejo $[HV_2O_3L_2]^{+2}$

0112

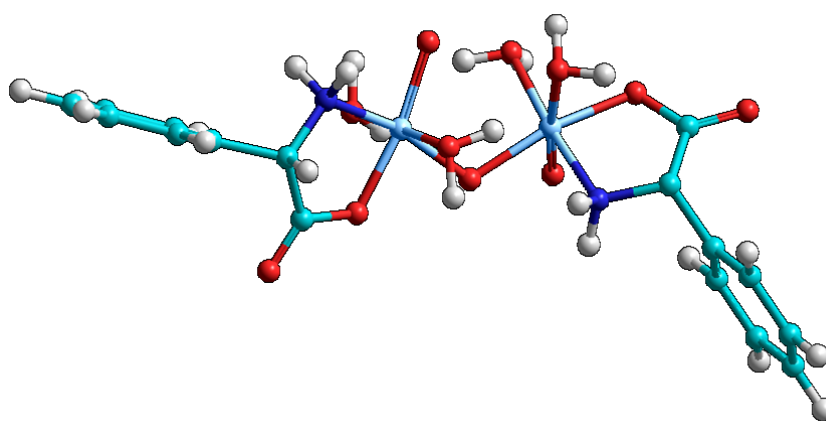


Figura 26. Estructura del complejo, $[V_2O_3L_2]^+$

6. Conclusiones

- Se determinaron las constantes de acidez de la Φ - alanina en KCl 3.0 M a 25 °C, pK_{a1} y pK_{a2} .
- Se encontraron las siguientes especies para el sistema H^+ - V(V,IV) - Φ - alanina en KCl 3.0 M a 25 °C, con sus respectivas constantes de formación, $[H_2V_2O_3C]^{+3}$, $[V_2O_3C]^{+2}$, $[H(HV_2O_3)C]^{+4}$, $[HV_2O_3C_2]^{+2}$, $OHV_2O_3C_2$, $[V_2O_3C_2]^+$, $(OH)_2V_2O_3C$, $[OHV_2O_3C]^+$.

7. BIBLIOGRAFIA

1. D. Rehder, Bioinorganic Vanadium Chemistry, Jhon Wiley & Sons, Ltd Inglaterra, (2008).
2. F.A. Cotton, G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada, Ed. Limusa, México, (1975), p. 841-849.
3. R. Wilkins, The study of kinetics and mechanism of reactions of transition metal complexes. Boston (1974).
4. H. Siegel, A. Siegel. Metal ions in biological systems, vol 31, Vanadium and its role in life, Marcel Dekker, Inc. New York, (1995).
5. E.J. Baran, *J. Inorg. Biochem.*, 80, 1 (200).
6. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, ATSDR, Atlanta (1992).
7. J. Matos, *Complejos de Vanadio(IV) y aminoácidos. Sistema VO^{2+} - valina (KCl 3.0 M, 25 °C)* TEG, Fac. Ciencias, UCV. (2008).
8. C. Ballhausen y H. Gray, *Inorg. Chem.* 1, 111 (1962).
9. S. Mateo y F. Brito, *An. Fís. Quím. (Madrid)*, 64B, 115 (1968).
10. S. Baes y M. Mesmer: "The Hydrolysis of Cations", John Willey & Sons, New York, pp. 197-201 (1976).
11. S. Mateo y F. Brito, *An. Quím. (Madrid)*, 68, 37 (1972).
12. D. Richens, C. Chem, The Chemistry of Aqua Ions, John Willey and Sons, New York, pp. 197-201, (1976).

13. J. Selbin, *Chem. Rev.*, 65, 154 (1965).
14. J.M. Goncalves., *Termodinámica del sistema vanadio (IV)-acetilacetona (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG, LES, Facultad de Ciencias, UCV (1973).
15. R. Trujillo y F. Brito, *An. Fís. Quím.(Madrid)*, 53B, 441 (1957).
16. D. Dyrssen, T. Sekine: *Acta Chem. Scand.*, 15, 399 (1961).
17. F. Brito, N. Ingri: *An. Fís. Quím.*, 56B, 165 (1959).
18. F. Rossotti, H. Rossotti: *Acta Chem. Scand.*, 10, 957 (1956).
19. F. Brito: *An. Fís. Quím. (Madrid)*, 62B, 123 (1966).
20. N. Ingri, F. Brito: *Acta Chem. Scand*, 13, 1971 (1959).
21. L. Pattersson, B. Hedman, I. Andersson, N. Ingri: *Chemica Scripta*, 22, 1254 (1983).
22. ML. Araujo: *Termoquímica del vanadio(V) en solución*, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, UCV (1991).
23. A. Pérez, *Complejos de Vanadio(IV) y aminoácidos. Sistema VO_2^+ - α -alanina (KCl 3.0 M, 25 °C)* TEG, Fac. Ciencias, UCV. (2007).
24. L. Jorge, *Estudio de formación de complejos de Vanadio(IV,V) con EDTA empleando medidas de emf(H) en KCl 3.0 M, 25 °C*. TEG, Fac. Ciencias, UCV. (2006).
25. G. Schwarzenbach y G. Gaiger, *Helv. Chim. Acta*, 46, 906 (1963).
26. P. Griffith y P. Lesniak, *J. Chem. Soc. (A)*, 864 (1969).

27. H. Evans, *Inorg. Chem.*, **5**, 967 (1963).
28. P. Souchay, Ions Minéraux Condensés, Masson et C^{ie} Ed., París (1969).
29. A. Aksaralian, J. Lecuna, F. Brito, *An. Quim.*, **64**, 343 (1968).
30. C. Forte, *Complejos de vanadio (V). 6. Disociación de los decavanadatos en medio alcalino (Na(Cl,OH) 0.5 M, 25°C)*, TEG, LES, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (1983).
31. A. Serio, *Complejos de vanadio (V). 7. Disociación de los decavanadatos en medio alcalino (Na(emf(H), 25°C, NaCl 0.5 M)*, TEG, LES, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (1986).
32. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, P. Gil, S. Domínguez, E. China, R. Hernández-Molina, M.T. Armas and E. Baran, *J. Coord. Chem.*, **58:6**, 501-512(2005).
33. L.G. Wade, Química Orgánica, 2^a. Edición, Pearson Educación, México (1995).
34. A. Lehninger, Bioquímica, Ediciones Omega, Barcelona. España, 2da Edición, 1982, p. 73-85.
35. F. Carey, *Química Orgánica* 6^a. Edición, Mc Graw Hill Mexico, (2006).
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, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2004).

37. C. Rodríguez, *Complejos de Vanadio (V) con fenilalanina por medio de medidas de fuerzas electromotrices emf(H) (KCl 3.0 M a 25° C)* TEG, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2007).
38. F. H. Netter, Sistema endocrino y enfermedades metabólicas, Colección Netter de ilustraciones medicas tomo 4, Elsevier Masson S.A. Barcelona (2006) p.244.
39. R. W. Mc Gilvery, Conceptos bioquímicos, Editorial Reverte S.A., (1977).
40. T. Lincoln, E. Zeiger, Fisiología vegetal, Universat Jaume Nueva Inglaterra (2006).
41. V. Melo, Oscar Cuamatzi, Bioquímica de los procesos metabólicos, Editorial Reverte (2006).
42. Michael Janson, The vitamine revolution in health care, Arcadia press, Greenville (1996) p. 120.
43. D. Perrin, *J. Chem. Soc.*, 290 (1959).
44. B. Sekhon, P. Singh, S. Chopra, *Indian J. Chem.*, **9**, 485 (1971).
45. A. Gergely, I. Sovago, I. Nagypal, R. Kiraly, *Inorg. Chim. Acta*, **6**, 435 (1972).
46. I. Batyaev, R. Fogileva, *Zhur. Neorg. Khim.*, **17**, 391 (1972).
47. L. Pettit, *Pure & Appl. Chem.*, 56,247 (1984).
48. J. Molina, *Estudio de los complejos de V(IV) con la fenilalanina mediante medidas de fuerzas electromotrices (KCl 3.0 M a 25 °C)*, TEG, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (2005).

49. P. Day, A. C. Massey, M. B. Robin, Advances in Inorganic chemistry and radiochemistry, vol. 10, Academic Press, London (1967)
50. D. Shriver, P. Atkins, Inorganic Chemistry, Oxford University press, Oxford (1990) p. 460-462.
51. E. Hoschek, W Klemm, *Z. Anorg. Allegm. Chem.* 242, 63 (1939).
52. M. Ross, *Am. Mineralogist*, 44,322 (1959).
53. O. Glemser, E, Schuarzman, *Anorg. Allem. Chem.* 278, 249 (1955).
54. S. Furman y C. Garner, *J. Am. Chem. Soc.*, **72** p. 1793 (1950).
55. N. Nishisawa, *J. Chem. Soc. Chem. Com.*, 707 (1979).
56. M. Mahrood – Tahir, *Inog. Chem.*, **36** p. 59 (1997).
57. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, A. Gili, S. Domínguez, E. China, R. Hernández, M. T. Armas, E. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58, 501, (2005).
58. F. Brito, J. Ascanio, S. Mateo, C. Hernández, L. Araujo, P. Gili, P. Martín, S. Domínguez, A. Mederos, *Polyhedron*, 16, 21, 3855-3846 (1997).
59. J. Velasquez, Estudio de los Complejos de Vanadio de Valencia Mixta (IV, V) y la Glicina (KCl 3.0 M, 25 °C) TEG, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (2005).

60. G. Biederman y L.G. Sillén, *Arkiv. Kemi.*, **5**, 425 (1952).
61. L.G. Sillén. *Master Variables and Activity Scales*, en *Advances in Inorganic Chemistry Series*, 65 (3), 45 (1967).
62. L.G. Sillén, O. Warquist, *Arkiv. Kemi*, 31, 315 (1962).
63. L.D. Kurbatova, D.I. Kurbatov, Vanadium(V) complexes in sulfuric acid solutions, *Russian Journal of inorganic chemistry* vol 51 N° 5 (2006).
64. J. Paumard, M. Cadiot, Etude cinétique des réactions du vanadium (V) avec la cystéine, *Bulletin de la société chimique de France* N° 11-12 (1981).

8. APENDICES

Apéndice 1. Tablas de datos para el sistema H^+ - Φ - alanina

a. Experimento 1

$H_s = 0.00006$; $C_s = 0.00709$; $V_t = 34.93$; $E_0 = 409.16$; $J = 3.4$

V(ml)	E	pH	θ_c	θ_c^*	fel
0.00	-44.5	7.675	0.0044	-0.0130	-0.0174
0.04	-45.4	7.690	-0.0117	-0.0135	-0.0017
0.09	-64.1	8.006	-0.0318	-0.0275	0.0043
0.14	-82.4	8.316	-0.0518	-0.0545	-0.0027
0.19	-91.9	8.476	-0.0719	-0.0770	-0.0051
0.24	-96.7	8.557	-0.0919	-0.0914	0.0006
0.29	-104.6	8.691	-0.1119	-0.1203	-0.0084
0.34	-107.9	8.747	-0.1320	-0.1346	-0.0026
0.39	-110.9	8.797	-0.1521	-0.1488	0.0033
0.44	-116.6	8.894	-0.1720	-0.1791	-0.0071
0.49	-120.0	8.951	-0.1920	-0.1994	-0.0074
0.54	-122.3	8.990	-0.2120	-0.2141	-0.0021
0.64	-128.5	9.095	-0.2519	-0.2575	-0.0055
0.74	-134.1	9.190	-0.2918	-0.3013	-0.0095
0.84	-137.2	9.242	-0.3318	-0.3273	0.0045
0.94	-141.7	9.318	-0.3716	-0.3669	0.0047
1.04	-146.2	9.394	-0.4113	-0.4085	0.0028
1.14	-150.7	9.470	-0.4508	-0.4514	-0.0006
1.24	-154.8	9.540	-0.4903	-0.4911	-0.0009
1.34	-158.8	9.607	-0.5296	-0.5300	-0.0004
1.44	-162.7	9.673	-0.5688	-0.5676	0.0012
1.54	-166.7	9.741	-0.6078	-0.6053	0.0024
1.64	-171.1	9.815	-0.6463	-0.6454	0.0009

V(ml)	E	pH	θ_c	θ_c^*	fel
1.74	-174.2	9.867	-0.6851	-0.6725	0.0126
1.84	-178.8	9.945	-0.7229	-0.7107	0.0122
1.94	-183.7	10.028	-0.7599	-0.7483	0.0117
2.04	-189.5	10.126	-0.7954	-0.7884	0.0070
2.14	-194.9	10.217	-0.8301	-0.8213	0.0088
2.24	-201.8	10.334	-0.8613	-0.8574	0.0039
2.33	-209.7	10.468	-0.8835	-0.8911	-0.0076
2.43	-218.3	10.613	-0.9026	-0.9196	-0.0169
2.58	-231.5	10.836	-0.9128	-0.9503	-0.0375

b. Experimento 2

$H_s = -0.00009$; $C_s = 0.00711$; $V_t = 34.98$; $E_0 = 405.61$; $J = 3.0$

V(ml)	E	pH	θ_c	θ_c^*	fel
0.00	-46.7	7.819	-0.0145	-0.0180	-0.0035
0.04	-61.2	8.008	-0.0305	-0.0276	0.0029
0.09	-83.7	8.334	-0.0504	-0.0568	-0.0063
0.14	-89.5	8.424	-0.0705	-0.0689	0.0016
0.19	-95.2	8.513	-0.0905	-0.0833	0.0072
0.24	-104.5	8.661	-0.1103	-0.1132	-0.0029
0.29	-107.9	8.716	-0.1303	-0.1265	0.0038
0.34	-114.2	8.819	-0.1502	-0.1551	-0.0049
0.39	-117.1	8.866	-0.1702	-0.1699	0.0002
0.44	-119.8	8.910	-0.1901	-0.1848	0.0054
0.54	-127.9	9.044	-0.2299	-0.2355	-0.0057

V(ml)	E	pH	θ_c	θ_c^*	fel
0.64	-132.0	9.112	-0.2697	-0.2648	0.0049
0.69	-135.7	9.173	-0.2895	-0.2933	-0.0038
0.79	-139.1	9.230	-0.3293	-0.3210	0.0083
0.89	-145.2	9.331	-0.3688	-0.3741	-0.0053
0.99	-148.4	9.385	-0.4085	-0.4034	0.0051
1.09	-153.2	9.465	-0.4478	-0.4486	-0.0008
1.19	-156.2	9.516	-0.4874	-0.4774	0.0100
1.29	-162.0	9.613	-0.5261	-0.5334	-0.0073
1.39	-166.2	9.684	-0.5650	-0.5735	-0.0085
1.49	-169.3	9.736	-0.6041	-0.6026	0.0015
1.59	-174.2	9.818	-0.6423	-0.6471	-0.0048
1.69	-179.2	9.902	-0.6800	-0.6901	-0.0101
1.79	-182.8	9.963	-0.7180	-0.7191	-0.0011
1.89	-188.3	10.056	-0.7543	-0.7602	-0.0059
1.99	-194.7	10.163	-0.7888	-0.8023	-0.0135
2.09	-199.3	10.241	-0.8238	-0.8292	-0.0054
2.19	-206.4	10.361	-0.8540	-0.8648	-0.0108

c. Experimento 3

$H_s = 0.00009$; $C_s = 0.00690$; $V_t = 34.98$; $E_0 = 405.90$; $J = 2.9$

V(ml)	E	pH	θ_c	θ_c^*	fel
0.00	-33.5	7.399	0.0074	-0.0069	-0.0143
0.04	-69.0	7.999	-0.0091	-0.0271	-0.0180
0.09	-78.7	8.163	-0.0297	-0.0390	-0.0093
0.14	-91.7	8.383	-0.0503	-0.0630	-0.0128
0.19	-97.2	8.476	-0.0709	-0.0769	-0.0061
0.24	-102.1	8.559	-0.0915	-0.0916	-0.0001
0.29	-105.9	8.623	-0.1121	-0.1047	0.0074
0.34	-112.7	8.738	-0.1326	-0.1322	0.0004
0.39	-115.6	8.787	-0.1532	-0.1457	0.0075
0.44	-120.4	8.868	-0.1737	-0.1706	0.0031
0.49	-122.9	8.910	-0.1943	-0.1848	0.0095
0.54	-128.3	9.002	-0.2146	-0.2185	-0.0039
0.59	-130.4	9.037	-0.2352	-0.2328	0.0024
0.64	-132.5	9.073	-0.2557	-0.2477	0.0080
0.69	-134.5	9.106	-0.2763	-0.2625	0.0138
0.74	-138.3	9.171	-0.2966	-0.2922	0.0045
0.84	-143.6	9.260	-0.3375	-0.3366	0.0009
0.94	-146.7	9.313	-0.3785	-0.3640	0.0145
1.04	-151.3	9.390	-0.4192	-0.4064	0.0128
1.14	-156.0	9.470	-0.4597	-0.4512	0.0085
1.24	-160.5	9.546	-0.5001	-0.4948	0.0053
1.34	-164.6	9.615	-0.5404	-0.5346	0.0058
1.44	-169.1	9.691	-0.5804	-0.5778	0.0026

V(ml)	E	pH	θ_c	θ_c^*	fel
1.54	-173.6	9.767	-0.6201	-0.6199	0.0002
1.64	-178.7	9.854	-0.6592	-0.6654	-0.0063
1.74	-182.4	9.916	-0.6985	-0.6967	0.0018
1.84	-189.6	10.038	-0.7350	-0.7525	-0.0174
1.94	-194.3	10.117	-0.7724	-0.7850	-0.0126
2.04	-199.7	10.209	-0.8081	-0.8183	-0.0102
2.14	-207.7	10.344	-0.8386	-0.8601	-0.0216
2.24	-215.8	10.481	-0.8648	-0.8939	-0.0292

d. Experimento 4

$H_s = 0.00001$; $C_s = 0.00690$; $V_t = 34.95000$; $E_0 = 403.94$; $J = 3.4$

V(ml)	E	pH	θ_c	θ_c^*	fel
0.00	-2.6	6.878	-0.0100	-0.0021	0.0079
0.07	151.0	4.282	0.0115	0.0178	0.0063
0.12	164.9	4.047	0.0267	0.0301	0.0034
0.17	174.0	3.893	0.0419	0.0424	0.0005
0.22	181.0	3.775	0.0567	0.0550	-0.0018
0.27	186.6	3.680	0.0715	0.0674	-0.0040
0.32	191.2	3.602	0.0861	0.0796	-0.0065
0.37	195.2	3.534	0.1007	0.0918	-0.0089
0.42	201.7	3.425	0.1090	0.1152	0.0062
0.47	204.5	3.377	0.1233	0.1268	0.0035
0.57	209.7	3.289	0.1507	0.1509	0.0002
0.67	214.0	3.217	0.1782	0.1736	-0.0045

V(ml)	E	pH	θ_c	θ_c^*	fel
0.77	217.8	3.152	0.2050	0.1959	-0.0091
0.87	222.6	3.071	0.2247	0.2270	0.0023
0.97	225.6	3.021	0.2502	0.2482	-0.0020
1.07	228.3	2.975	0.2755	0.2683	-0.0072
1.22	232.2	2.909	0.3110	0.2991	-0.0119
1.37	236.7	2.833	0.3368	0.3371	0.0002
1.52	239.8	2.781	0.3696	0.3645	-0.0051
1.66	242.7	2.731	0.3967	0.3911	-0.0056
1.86	247.0	2.659	0.4264	0.4316	0.0051
2.06	250.1	2.606	0.4644	0.4614	-0.0030
2.26	253.1	2.556	0.4979	0.4905	-0.0075
2.46	256.4	2.500	0.5194	0.5226	0.0032
2.66	258.9	2.458	0.5493	0.5468	-0.0025
2.86	261.2	2.419	0.5782	0.5689	-0.0093
3.06	263.9	2.373	0.5913	0.5944	0.0031
3.31	266.4	2.331	0.6219	0.6177	-0.0043
3.61	269.2	2.284	0.6546	0.6431	-0.0115
3.91	272.2	2.234	0.6705	0.6689	-0.0016
4.21	274.7	2.192	0.6910	0.6901	-0.0009
4.56	277.2	2.149	0.7193	0.7104	-0.0089
4.96	280.2	2.099	0.7285	0.7338	0.0053
5.35	282.5	2.060	0.7530	0.7509	-0.0022
5.85	285.4	2.011	0.7668	0.7713	0.0045
6.45	288.3	1.962	0.7922	0.7906	-0.0017
7.05	291.1	1.915	0.7961	0.8080	0.0119

V(ml)	E	pH	θ_c	θ_c^*	fel
7.75	293.8	1.870	0.8136	0.8237	0.0100
8.54	296.6	1.823	0.8182	0.8389	0.0207
9.34	299.0	1.782	0.8310	0.8510	0.0200

e. Experimento 5

$H_s = -0.00003$; $C_s = 0.00690$; $V_t = 34.94000$; $E_0 = 404.81$; $J = 2.9$

V(ml)	E	pH	θ_c	θ_c^*	fel
0.00	38.8	6.187	0.0034	-0.0002	-0.0036
0.05	145.9	4.376	0.0182	0.0143	-0.0038
0.09	162.3	4.099	0.0293	0.0268	-0.0025
0.14	173.7	3.906	0.0435	0.0412	-0.0024
0.19	181.5	3.775	0.0578	0.0550	-0.0029
0.24	188.1	3.663	0.0714	0.0699	-0.0014
0.29	193.8	3.567	0.0842	0.0858	0.0016
0.34	197.7	3.501	0.0983	0.0985	0.0001
0.39	200.8	3.448	0.1131	0.1097	-0.0034
0.44	204.2	3.391	0.1264	0.1233	-0.0030
0.54	209.7	3.298	0.1534	0.1484	-0.0050
0.59	212.0	3.259	0.1671	0.1601	-0.0070
0.69	215.8	3.195	0.1953	0.1810	-0.0143
0.79	220.8	3.110	0.2162	0.2117	-0.0046
0.89	224.3	3.051	0.2405	0.2353	-0.0053

V(ml)	E	pH	θ_c	θ_c^*	fel
0.99	227.7	2.994	0.2629	0.2599	-0.0030
1.09	231.1	2.936	0.2825	0.2862	0.0037
1.19	233.7	2.892	0.3050	0.3073	0.0023
1.34	237.4	2.830	0.3366	0.3388	0.0022
1.49	240.6	2.776	0.3682	0.3672	-0.0010
1.64	243.8	2.721	0.3956	0.3966	0.0010
1.79	246.7	2.672	0.4221	0.4239	0.0018
1.99	250.2	2.613	0.4557	0.4575	0.0017
2.19	253.5	2.557	0.4852	0.4895	0.0042
2.38	256.5	2.507	0.5087	0.5186	0.0099
2.58	259.2	2.461	0.5354	0.5448	0.0094
2.83	262.1	2.412	0.5708	0.5726	0.0018
3.13	265.7	2.351	0.5984	0.6065	0.0081
3.43	268.8	2.299	0.6264	0.6349	0.0085
3.73	271.7	2.250	0.6483	0.6607	0.0124
4.08	274.6	2.201	0.6765	0.6855	0.0090
4.48	277.6	2.150	0.7044	0.7101	0.0057
4.88	280.4	2.103	0.7239	0.7320	0.0081
5.48	284.1	2.040	0.7482	0.7593	0.0112
6.08	287.1	1.989	0.7822	0.7800	-0.0022
6.68	289.9	1.942	0.8019	0.7981	-0.0038
7.38	292.8	1.893	0.8194	0.8157	-0.0037
8.28	296.0	1.839	0.8408	0.8337	-0.0071
9.67	300.0	1.771	0.8822	0.8542	-0.0281

Apéndice 2. Tablas de datos para el sistema $H^+ - V_2O_3^{+3} - L^-$

f. Experimento 6

$H_s = 0.00026$; $B_1 = 0.00498$; $C_s = 0.01030$; $B_2 = 0.00499$; $V_t = 39.94$; $E_0 = 406.44$;

$J = 4.51$

V(ml)	E	pH	θ_c	θ_c^*	fel
0.00	191.0	3.642	-0.0053	-0.0425	-0.0371
0.22	197.1	3.539	0.0420	0.0410	-0.0010
0.52	202.6	3.446	0.1080	0.1202	0.0122
1.02	208.6	3.345	0.2197	0.2084	-0.0113
1.51	214.8	3.240	0.3259	0.2993	-0.0265
2.01	221.1	3.134	0.4304	0.3906	-0.0398
2.51	229.0	3.000	0.5237	0.5054	-0.0183
3.01	235.5	2.890	0.6140	0.6047	-0.0093
3.61	242.3	2.775	0.7167	0.7192	0.0025
4.30	248.6	2.669	0.8314	0.8397	0.0083
5.20	255.7	2.549	0.9706	0.9945	0.0240
6.20	261.9	2.444	1.1203	1.1429	0.0227
7.39	268.0	2.341	1.2882	1.2923	0.0042
8.79	274.8	2.226	1.4491	1.4491	-0.0000
10.48	282.1	2.102	1.5960	1.5924	-0.0036
12.47	288.6	1.992	1.7518	1.6933	-0.0585

g. Experimento 7

$H_s = 0.00023$; $B_1 = 0.00498$; $C_s = 0.01030$; $B_2 = 0.00501$; $V_t = 39.94$; $E_0 = 405.50$;

$J = 5.41$

V(ml)	E	pH	θ_c	θ_c^*	fel
0.00	188.4	3.671	-0.0318	-0.0643	-0.0325
0.22	194.8	3.562	0.0156	0.0218	0.0062
0.52	200.2	3.471	0.0821	0.0988	0.0167
1.02	206.8	3.359	0.1933	0.1956	0.0023
1.51	212.5	3.263	0.3010	0.2794	-0.0216
2.01	219.0	3.153	0.4058	0.3738	-0.0321
2.51	226.1	3.033	0.5035	0.4766	-0.0268
3.01	232.6	2.923	0.5960	0.5741	-0.0220
3.61	239.7	2.803	0.6999	0.6900	-0.0099
4.30	246.4	2.690	0.8146	0.8145	-0.0001
5.20	253.7	2.567	0.9553	0.9703	0.0150
6.20	260.0	2.460	1.1073	1.1196	0.0123
7.39	266.4	2.352	1.2737	1.2763	0.0027
8.79	273.0	2.240	1.4446	1.4303	-0.0142
10.48	280.7	2.110	1.5855	1.5842	-0.0013
12.47	287.7	1.993	1.7249	1.6929	-0.0319

h. Experimento 8

$H_s = 0.00020$; $B_1 = 0.00498$; $C_s = 0.01025$; $B_2 = 0.00502$; $V_t = 39.94$; $E_0 = 404.83$;

$J = 2.90$

V(ml)	E	pH	θ_c	θ_c^*	fel
0.00	187.9	3.671	-0.0313	-0.0697	-0.0384
0.22	193.6	3.574	0.0171	0.0071	-0.0101
0.52	199.4	3.476	0.0836	0.0898	0.0063
1.02	205.6	3.371	0.1962	0.1811	-0.0151
1.51	211.4	3.273	0.3044	0.2667	-0.0377
2.01	218.0	3.162	0.4099	0.3630	-0.0469
2.51	225.3	3.038	0.5077	0.4690	-0.0387
3.01	232.2	2.922	0.5992	0.5727	-0.0264
3.61	239.3	2.802	0.7034	0.6893	-0.0142
4.30	246.2	2.685	0.8167	0.8183	0.0016
5.20	253.5	2.562	0.9572	0.9755	0.0183
6.20	259.9	2.453	1.1073	1.1280	0.0206
7.39	266.0	2.350	1.2787	1.2778	-0.0009
8.79	273.0	2.232	1.4390	1.4405	0.0015
10.48	279.9	2.115	1.6052	1.5785	-0.0267

i. Experimento 9

$H_s = 0.00379$; $B_1 = 0.00473$; $C_s = 0.01426$; $B_2 = 0.00476$; $V_t = 42.04$; $E_0 = 404.15$;

$J = 3.34$

V(ml)	E	pH	θ_c	θ_c^*	fel
0.02	189.7	3.624	0.3022	0.3046	0.0024
0.42	196.8	3.504	0.3634	0.3768	0.0134
1.02	203.5	3.390	0.4564	0.4497	-0.0068
1.61	210.8	3.267	0.5447	0.5311	-0.0136
2.31	220.3	3.106	0.6430	0.6377	-0.0052
3.11	229.8	2.946	0.7490	0.7478	-0.0012
3.80	237.0	2.824	0.8347	0.8390	0.0042
4.70	244.5	2.697	0.9430	0.9479	0.0049
5.80	251.6	2.577	1.0718	1.0689	-0.0029
7.09	258.6	2.459	1.2133	1.2051	-0.0083
8.89	267.0	2.317	1.3889	1.3796	-0.0094
10.78	274.4	2.192	1.5472	1.5254	-0.0218

j. Experimento 10

$H_s = 0.00390$; $B_1 = 0.00474$; $C_s = 0.01429$; $B_2 = 0.00476$; $V_t = 41.98$; $E_0 = 404.61$;

$J = 5.73$

V(ml)	E	pH	θ_c	θ_c^*	fel
0.00	191.1	3.607	0.3139	0.3143	0.0003
0.42	197.4	3.500	0.3789	0.3789	-0.0000
1.02	204.9	3.374	0.4709	0.4606	-0.0103
1.61	211.9	3.255	0.5592	0.5388	-0.0204
2.31	221.4	3.095	0.6569	0.6455	-0.0114
3.11	231.2	2.929	0.7611	0.7596	-0.0015
3.80	238.3	2.809	0.8462	0.8509	0.0047
4.70	245.5	2.687	0.9548	0.9571	0.0023
5.80	253.2	2.557	1.0772	1.0905	0.0133
7.09	260.8	2.429	1.2082	1.2411	0.0329
8.89	269.4	2.283	1.3714	1.4196	0.0482
10.78	276.3	2.167	1.5289	1.5519	0.0230
13.27	284.4	2.031	1.6849	1.6786	-0.0063
15.76	291.5	1.911	1.7764	1.7625	-0.0139
18.45	297.6	1.808	1.8394	1.8168	-0.0226
21.14	302.4	1.727	1.8832	1.8503	-0.0329

k. Experimento 11

$H_s = 0.00982$; $B_1 = 0.00498$; $C_s = 0.02080$; $B_2 = 0.00501$; $V_t = 39.94$; $E_0 = 406.28$;
 $J = 6.58$

V(ml)	E	pH	θ_c	θ_c^*	fel
0.00	185.2	3.724	0.4291	0.4698	0.0407
0.32	191.1	3.624	0.4652	0.5119	0.0467
0.62	195.8	3.545	0.4989	0.5489	0.0500
1.21	202.9	3.425	0.5652	0.6094	0.0441
1.81	208.7	3.327	0.6324	0.6615	0.0291
2.61	217.7	3.175	0.7181	0.7447	0.0266
3.31	224.8	3.055	0.7907	0.8122	0.0215
4.00	231.6	2.940	0.8589	0.8797	0.0208
4.90	239.0	2.815	0.9453	0.9597	0.0144
5.90	246.1	2.695	1.0369	1.0470	0.0101
7.19	253.7	2.566	1.1496	1.1565	0.0069
8.98	262.1	2.424	1.2973	1.2983	0.0009
10.48	268.6	2.314	1.4053	1.4169	0.0117
12.47	275.7	2.194	1.5358	1.5436	0.0078
14.46	281.8	2.092	1.6489	1.6392	-0.0097
16.95	288.9	1.972	1.7484	1.7304	-0.0180
19.44	294.9	1.871	1.8164	1.7901	-0.0264
23.43	302.4	1.745	1.8857	1.8459	-0.0398

I. Experimento 12

$H_s = 0.01015$; $B_1 = 0.00498$; $C_s = 0.02110$; $B_2 = 0.00499$; $V_t = 39.94$; $E_0 = 405.37$;

$J = 2.95$

V(ml)	E	pH	θ_c	θ_c^*	fel
0.00	184.3	3.733	0.4633	0.4747	0.0114
0.32	190.7	3.625	0.4987	0.5196	0.0208
0.62	194.8	3.556	0.5323	0.5514	0.0191
1.21	202.3	3.429	0.5975	0.6143	0.0168
1.81	208.4	3.326	0.6635	0.6686	0.0051
2.61	216.8	3.184	0.7487	0.7457	-0.0031
3.31	224.2	3.059	0.8200	0.8154	-0.0046
4.00	231.3	2.939	0.8867	0.8855	-0.0012
5.00	239.6	2.798	0.9806	0.9753	-0.0052
5.90	246.0	2.690	1.0612	1.0544	-0.0068
7.19	253.7	2.560	1.1712	1.1652	-0.0060
8.98	262.2	2.416	1.3151	1.3086	-0.0065
10.48	268.5	2.310	1.4225	1.4232	0.0006
12.47	276.0	2.183	1.5438	1.5554	0.0116
14.46	282.1	2.080	1.6509	1.6499	-0.0010
16.95	289.2	1.960	1.7430	1.7388	-0.0042
19.44	295.0	1.862	1.8103	1.7950	-0.0153
23.43	302.7	1.733	1.8604	1.8506	-0.0099

m. Experimento 13

$H_s = 0.00997$; $B_1 = 0.00498$; $C_s = 0.02090$; $B_2 = 0.00500$; $V_t = 39.94$; $E_0 = 406.47$;

$J = 5.62$

V(ml)	E	pH	θ_c	θ_c^*	fel
0.00	185.4	3.728	0.4471	0.4712	0.0242
0.32	191.7	3.621	0.4828	0.5160	0.0331
0.62	196.1	3.547	0.5165	0.5505	0.0340
1.21	203.2	3.427	0.5825	0.6107	0.0282
1.81	209.2	3.325	0.6492	0.6644	0.0152
2.61	218.4	3.170	0.7342	0.7493	0.0151
3.31	225.8	3.045	0.8058	0.8196	0.0138
4.00	232.5	2.932	0.8736	0.8864	0.0128
4.90	240.1	2.803	0.9585	0.9690	0.0105
5.90	247.1	2.685	1.0493	1.0559	0.0066
7.19	254.5	2.560	1.1617	1.1634	0.0017
8.98	263.1	2.414	1.3060	1.3092	0.0032
10.48	269.4	2.308	1.4141	1.4243	0.0101
12.47	276.7	2.184	1.5392	1.5535	0.0142
14.46	282.8	2.081	1.6478	1.6484	0.0006
16.95	289.6	1.967	1.7518	1.7338	-0.0180
19.44	295.6	1.866	1.8168	1.7927	-0.0241
23.43	303.1	1.740	1.8809	1.8478	-0.0330

n. Experimento 14

$H_s = 0.00033$; $B_1 = 0.00473$; $C_s = 0.00989$; $B_2 = 0.00478$; $V_t = 42.04$; $E_0 = 404.58$;

$J = 9.91$

V(ml)	E	pH	θ_c	θ_c^*	fel
0.00	190.7	3.597	-0.0073	0.0054	0.0126
0.55	184.0	3.710	-0.0950	-0.0815	0.0135
1.10	177.6	3.818	-0.1842	-0.1594	0.0249
1.75	169.4	3.957	-0.2904	-0.2727	0.0177
2.35	161.6	4.089	-0.3893	-0.4738	-0.0845

o. Experimento 15

$H_s = 0.00059$; $B_1 = 0.00473$; $C_s = 0.01010$; $B_2 = 0.00473$; $V_t = 42.04$; $E_0 = 404.50$;

$J = 5.02$

V(ml)	E	pH	θ_c	θ_c^*	fel
0.00	187.9	3.653	-0.0047	-0.0158	-0.0111
0.55	180.7	3.774	-0.0910	-0.1033	-0.0124
1.10	174.5	3.879	-0.1789	-0.1770	0.0019
1.75	165.2	4.036	-0.2830	-0.3364	-0.0533

p. Experimento 16

$H_s = 0.00057$; $B_1 = 0.00473$; $C_s = 0.01000$; $B_2 = 0.00475$; $V_t = 42.04$; $E_0 = 403.11$;

$J = 4.01$

V(ml)	E	pH	θ_c	θ_c^*	fel
0.00	186.6	3.656	-0.0007	-0.0290	-0.0283
0.57	180.0	3.767	-0.0916	-0.1102	-0.0186
1.11	173.4	3.879	-0.1785	-0.1899	-0.0114
1.76	165.3	4.016	-0.2841	-0.3246	-0.0404

q. Experimento 17

$H_s = 0.00482$; $B_1 = 0.00473$; $C_s = 0.01429$; $B_2 = 0.00476$; $V_t = 42.04$; $E_0 = 405.12$;

$J = 4.47$

V(ml)	E	pH	θ_c	θ_c^*	fel
0.00	190.0	3.633	0.3285	0.3010	-0.0275
0.60	182.9	3.753	0.2617	0.2374	-0.0243
1.20	176.2	3.866	0.1940	0.1847	-0.0093
1.80	169.3	3.983	0.1257	0.1324	0.0067
2.45	160.6	4.130	0.0514	0.0327	-0.0187

r. Experimento 18

$H_s = 0.00488$; $B_1 = 0.00473$; $C_s = 0.01434$; $B_2 = 0.00475$; $V_t = 42.04$; $E_0 = 404.56$;

$J = 3.99$

V(ml)	E	pH	θ_c	θ_c^*	fel
0.00	190.7	3.592	0.3166	0.3271	0.0105
0.60	183.2	3.719	0.2506	0.2574	0.0068
1.20	177.7	3.812	0.1828	0.2123	0.0294
1.80	169.2	3.955	0.1156	0.1484	0.0328
2.45	160.7	4.099	0.0417	0.0647	0.0230
2.94	153.8	4.216	-0.0143	-0.0809	-0.0666

s. Experimento 19

$H_s = 0.00962$; $B_1 = 0.00473$; $C_s = 0.01908$; $B_2 = 0.00473$; $V_t = 42.04$; $E_0 = 403.56$;

$J = 2.90$

V(ml)	E	pH	θ_c	θ_c^*	fel
0.00	184.6	3.684	0.4906	0.4667	-0.0239
0.75	178.2	3.792	0.4269	0.4238	-0.0030
1.30	172.3	3.892	0.3801	0.3897	0.0095
1.85	165.8	4.002	0.3332	0.3558	0.0225
2.50	157.5	4.142	0.2775	0.3040	0.0265
2.99	150.0	4.269	0.2353	0.2035	-0.0319

t. Experimento 20

$H_s = 0.00965$; $B_1 = 0.00473$; $C_s = 0.01911$; $B_2 = 0.00476$; $V_t = 39.94$; $E_0 = 403.88$;

$J = 2.90$

V(ml)	E	pH	θ_c	θ_c^*	fel
0.00	183.9	3.715	0.4797	0.4543	-0.0254
0.75	175.1	3.864	0.4166	0.3994	-0.0173
1.30	168.8	3.970	0.3698	0.3659	-0.0039
1.85	162.3	4.080	0.3228	0.3307	0.0080
2.50	154.3	4.216	0.2668	0.2583	-0.0085

u. Experimento 21

$H_s = 0.00850$; $B_1 = 0.00473$; $C_s = 0.01796$; $B_2 = 0.00474$; $V_t = 42.04$; $E_0 = 403.88$;

$J = 2.90$

V(ml)	E	pH	θ_c	θ_c^*	fel
0.00	185.2	3.679	0.4446	0.4328	-0.0118
0.75	176.7	3.822	0.3776	0.3740	-0.0036
1.30	170.9	3.920	0.3278	0.3398	0.0120
1.85	164.6	4.027	0.2778	0.3044	0.0266
2.50	156.8	4.159	0.2185	0.2440	0.0255
2.99	150.3	4.269	0.1735	0.1358	-0.0377