

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



APORTE A LA QUÍMICA DEL Zn(II) EN SOLUCIÓN ACUOSA

1. SISTEMAS H⁺-Zn(II)-SERINA Y H⁺-Zn(II)-TREONINA

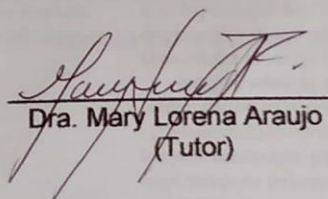
Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela, por la Br. Nancy Victoria Contreras Caro para optar al título de Licenciado en Química.

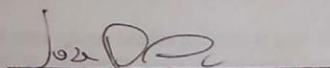
Caracas, mayo 2019

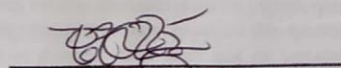
Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado:

APORTE A LA QUIMICA DEL Zn(II) EN SOLUCION ACUOSA
1. SISTEMAS H⁺-Zn(II)-SERINA Y H⁺-Zn(II)-TREONINA

Presentado por la Br. Nancy Victoria Contreras Caro, 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
(Jurado)


Dr. Yohar Hernández
(Jurado)

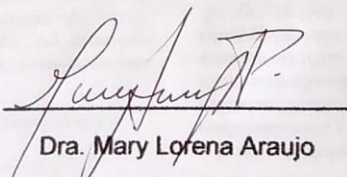


Yo Mary Lorena Araujo, Profesora e Investigadora Titular del Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela.

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

APORTE A LA QUIMICA DEL Zn(II) EN SOLUCION ACUOSA
1. SISTEMAS H^+ -Zn(II)-SERINA Y H^+ -Zn(II)-TREONINA

Que presenta la Br. Nancy Victoria Contreras Caro portador de la C.I.18.739.867, ha sido revisado y el mismo cumple con los requisitos establecidos en las normativas internas de la CTEG de la Escuela de Química y por ello autorizo su presentación.



Dra. Mary Lorena Araujo

(Tutor)



AGRADECIMIENTOS

Quiero comenzar agradeciendo a Dios por haberme guiado a esta hermosa carrera, que, desde un principio, logro cautivarme con su belleza y dificultad y, aun cuando el camino no fue fácil, supo guiarme en todo momento para poder rebasar los obstáculos que se presentaban, llegando hoy en día a este logro maravilloso como lo es obtener merito por tanto esfuerzo.

De igual manera, agradezco enormemente a mis padres el apoyo, la paciencia, siempre dándome ánimo para continuar. Ustedes son lo más grande que tengo en la vida y no tengo como retribuirles tanto que han hecho por mí. Este logro es para ustedes.

A mi esposo, Jaime Parra quien me ha brindado palabras de aliento cuando más lo necesitaba, y que en todo momento creyó en mí y en que podía lograr culminar mi carrera con éxito. Gracias por estar siempre a mi lado y por jamás perder la fe en mí.

Al ángel de mi vida, Marvin Fernando, quien con su hermosa sonrisa en todo momento me hace sentir inmensamente feliz y me inspira a ser mejor cada día, quien, en esos días de tristeza, supo cómo hacerme olvidar lo malo, y simplemente luchar por lograrlo. Te amo hijo.

A mis queridas amigas, Andry, Ana, María y Oriana quienes me han apoyado de principio a fin, sin importar en qué circunstancias nos encontráramos, siempre salimos adelante luchando por ser cada día mejores. Igual de importante, la participación de mis compañeros de trabajo, Alana, Maylis, Pier y Sikiu, quienes en todo momento han mostrado profundo interés por mi carrera y por lograr mi éxito en la misma. No pueden faltar, mi estimada jefa Lic. Rosa Rondón y el cnel. Jose Alirio Jaimes, quienes me brindaron la

oportunidad de entrar en el ámbito laboral, aun sin haber culminado mis estudios. Por su paciencia y apoyo, muchas gracias.

Finalmente, pero no menos importante, mi querida profesora Mary Lorena Araujo, por brindarme esta oportunidad y por enseñarme tanto en el camino, al igual que el Lic. Julian Jaramillo, quien, con sus amplios conocimientos en el área, no dudo un segundo en ayudarme y prestarme ese apoyo tan valioso, mil gracias.

RESUMEN

En el presente trabajo se estudiaron los sistemas, H^+ - aminoácido C (C= serina y treonina) y H^+ - Zn(II) – aminoácido C (C= serina y treonina), mediante medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$, en solución acuosa a 25 °C y en NaCl 3,0 M como medio iónico inerte.

Los datos experimentales fueron analizados minimizando las funciones $\theta_C(pH)$, $\theta_B(pH)$, $\theta_{Cl}(pH)$ y $\theta_{Br}(pH)$ empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP, para los sistemas H^+ - aminoácido y H^+ - Zn(II) – aminoácido. La **tabla I** y **II** resume los resultados obtenidos.

Tabla I. Constantes de protonación, en términos de $\log \beta_{por}$ y valores de pK_a calculados, para los sistemas H^+ -C (C= serina y treonina (NaCl 3,0 M a 25 °C)).

Reacciones	H ⁺ -serina		H ⁺ -treonina	
	$\log \beta_{por} (3\sigma)$	pK_a	$\log \beta_{por} (3\sigma)$	pK_a
$L^- + H^+ \rightleftharpoons HL$	9,31(1)	2,50(2)	9,13(2)	2,29(1)
$L^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	11,81(2)	9,31(1)	11,42(2)	9,13(1)
$\sigma(\theta_L)$	0,027	-	0,037	-

Tabla II. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ para el sistema H^+ -Zn(II)-ligando C (C= serina y treonina), en NaCl 3,0 M a 25 °C.

Especies	$\log \beta_{pqr}$		
	Relación	H^+ - Zn(II) – ser	H^+ - Zn(II) - treo
$[ZnC]^+$	0 1 1	3,63(4)	3,67(9)
ZnC_2	0 1 2	7,93(7)	8,01(4)
$[ZnC_3]^-$	0 1 3	11,53(1)	0
$[HZnC]^{2+}$	1 1 1	11,00(4)	10,30(8)
$[HZnC_2]^+$	1 1 2	15,43(8)	15,57(16)
$(OH)ZnC$	-1 1 1	-4,7(3)	max = -4,5
$[H_2ZnC_2]^{2+}$	2 1 2	-	13,34(5)
$\sigma(\theta_c)$	-	0,021	0,018

Palabras clave: Zinc, aminoácidos, serina, treonina, constante de formación de complejos, LETAGROP.

INDICE

	Pág.
SIMBOLOS	9
1. INTRODUCCIÓN	10
1.1. Generalidades del Zinc	10
1.2. El Zinc en los sistemas biológicos	16
1.3. La química del Zn(II) en solución acuosa	20
1.4. Química del ligando. Los aminoácidos	23
1.4.1. La serina	28
1.4.2. La treonina	32
1.5. Complejos con Zn-serina y Zn-treonina	34
2. OBJETIVOS	40
3. FUNDAMENTO TEORICO	41
3.1. Constantes de estabilidad y Ley de acción de masas	41
3.2. Medidas de fuerzas electromotrices	44
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	46
4.1. Reactivos y disoluciones	46
4.2. Instrumentos de medida	47
4.3. Procedimiento de medida	48
4.4. Análisis de los datos	49
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES	54
5.1. Sistema H ⁺ -serina	54
5.2. Sistema H ⁺ -Zn (II)-serina	57
5.3. Sistema H ⁺ -treonina	65
5.4. Sistema H ⁺ - Zn(II)-treonina	68
6. CONCLUSIONES	80
7. BILIOGRAFIA	82

SIMBOLOS

$emf(H)$	Medida de fuerza electromotriz (EV)
E	Potencial (mV), pila REF // S /EV
E_0	Potencial estándar de la pila (mV) REF // S /EV
J	Constante relacionada con el potencial de difusión en la unión líquida
REF	Semipila de referencia
EV	Electrodo de vidrio
{H}	Disolución de ácido fuerte
{OH}	Disolución de base fuerte
{mi}	Medio iónico inerte, NaCl 1,0 M
C_{pqr}	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r)
h, b, c	Concentración en equilibrio de H^+ , Zn(II), serina
H, B, C	Concentraciones totales (analíticas) de H^+ , Zn(II), serina
β_{pqr}	Constante de estabilidad para un complejo (p, q, r)
M	moles/L
mM	milimoles/L
T	Disolución titulante
U	Suma de mínimos cuadrados
pH	$-\log h$
pK_a	$-\log([H_{p-1}C] * h/[H_pC])$
$\sigma(\theta)$	Desviación estándar $\sigma = \sqrt{U/Ns * Np - Nk}$
Ns	n° de experimentos
Np	n° de puntos en un experimento
Nk	n° de complejos
θ_B, θ_C	n° medio de moles de H^+ asociados por mol de metal o del ligando

1. INTRODUCCION

1.1. Generalidades del Zinc

La etimología de Zinc viene del alemán Zinc o Zinken (en español pico, diente), para indicar el aspecto con filos dentados del mineral calamina y luego fue asumido para este metal que se obtuvo a partir de él.¹

Las variantes gráficas “zinc” y “cinc” son ambas aceptadas como válidas. Sin embargo, la forma con z, “zinc”, es la más coherente con el origen de la palabra y, por tanto, con su símbolo químico internacional (Zn), además de concordar con la mayoría de las lenguas europeas occidentales (inglés, francés, alemán, italiano, portugués, neerlandés, etc. aunque no en todas).²

Las aleaciones de cinc se han utilizado durante siglos (piezas de latón datadas en 1000-1500 a. C. se han encontrado en Canaán y otros objetos con contenidos de hasta el 87% de zinc han aparecido en la antigua región de Transilvania) sin embargo, por su bajo punto de fusión y reactividad química el metal tiende a evaporarse por lo que la verdadera naturaleza del metal no fue comprendida.³

En el imperio romano se sabe que la fabricación de latón era conocida por los romanos hacia 30 a. C. Plinio y Dioscórides describen la obtención de aurichalcum (latón) por el procedimiento de calentar en un crisol una mezcla de cadmia (calamina) con cobre; el latón obtenido posteriormente era fundido o forjado para fabricar objetos.¹

Paracelso, nacido en suiza en 1493, fue también uno de los alquimistas más representativos de su época. En química hizo interesantes aportaciones ya que, para él, el fin

de la alquimia no sería lograr la transmutación a oro, si no la obtención de remedios para curar enfermedades. Además, introdujo bastantes aspectos innovadores en cuanto a la práctica química: por ejemplo, en sus experimentos con metales aprendió a utilizar agua regia para disolver muchos de ellos y sobre todo su descubrimiento del zinc, ya que fue el primero en sugerir que se trataba de un nuevo metal.⁴

La fundición y extracción de cinc impuro se llevó a cabo hacia el año 1000 en India, en la obra Rasarnava (c. 1200) de autor desconocido se describe el procedimiento y posteriormente en China y a finales del siglo XIV los indios conocían ya la existencia del Zinc como metal distinto de los siete conocidos en la Antigüedad, el octavo metal. En 1597 Andreas Libavius describe una «peculiar clase de estaño» que había sido preparada en la India y llegó a sus manos en pequeña cantidad a través de un amigo; de sus descripciones se deduce que se trataba del zinc, aunque no llegó a reconocerlo como el metal procedente de la calamina.³

Johann Kunkel en 1677 y poco más tarde Stahl en 1702 indican que al preparar el latón con el cobre y la calamina ésta última se reduce previamente al estado de metal libre, el zinc, que fue aislado por el químico Anton von Swab en 1742.³ En 1746. El químico alemán Andreas Sigismund Marggraf logro aislar el zinc como un metal.⁵

En 1743 se fundó en Bristol el primer establecimiento para la fundición del metal a escala industrial pero su procedimiento quedó en secreto por lo que hubo que esperar 70 años hasta que Daniel Dony desarrollara un procedimiento industrial para la extracción del metal y se estableciera la primera fábrica en el continente europeo.³

El zinc es un elemento químico, de símbolo Zn, es uno de los metales de transición, se ubica en el grupo 12 y periodo 3 de la tabla periódica, tiene un peso atómico de 65,37

g/mol y número atómico 30, su configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^2$ ⁶ el zinc se ubica en el vigésimo tercer lugar entre los elementos más abundantes en la corteza terrestre con una concentración de 80ppm. ⁷ Es el segundo elemento en abundancia entre los metales de transición y post-transicionales. ⁸ En la **tabla 1**, se presentan algunas propiedades importantes del zinc. ⁹

Tabla 1. Propiedades del Zn.⁹

Información general	Símbolo y número atómico	Zn, 30
	Grupo, periodo, bloque	12,4,d
	Configuración electrónica	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2$
	Masa atómica	65,37g/mol
Propiedades físicas	Densidad	7,133g/cm ³ (20°C)
	Punto de fusión y ebullición	420°C, 907°C
	Entalpia de vaporización	115,3Kcal/mol
	Entalpia de fusión	7,322KJ/mol
	Estado físico, color, estructura cristalina	Sólido, blanco, hexagonal
	Presión de vapor	192,2Pa a 692,73 K
Propiedades atómicas	Radio atómico	142 pm
	Energía de ionización	1 ^{ra} : 9,391eV, 2 ^{da} : 17,89 eV 3 ^{ra} : 40,0 eV
	Afinidad electrónica	9kJ/mol
	Estados de oxidación	+2
Propiedades Termodinámicas a 298,15K (25 °C). Zn (s)	Entalpia de Formación. ΔH_f° kJ/mol	0
	Energía libre de Gibbs de formación ΔG_f° kJ	0
	Entropía S° J/mol-K	41,63

El Zn es un metal que no se haya nativo si no combinado principalmente con el azufre, constituyendo el mineral llamado blenda, o con los ácidos carbónico y silícico en las calaminas. El zinc puro tiene color blanco azulado; la estructura laminosa y cristalina cuando se ha vaciado en gruesas placas; por un enfriamiento muy pausado, después de

fundido, cristaliza en prismas de cuatro lados, aunque confusos por su agrupamiento. Es maleable y dúctil especialmente a los 100°C o 150°C de temperatura, pues ofrece tenacidad a la temperatura ordinaria; se vuelve quebradizo a los 200°C y entonces se puede reducir fácilmente a polvo triturándoles en un mortero de hierro. Su densidad cuando ha sido fundido, es de 6,862g/ml, pero forjado tiene una densidad de 7,213g/ml. Se funde a los 360°C y entra en ebullición al rojo blanco, en cuyo caso puede destilarse como el mercurio o el agua.¹⁰

Si se le da fuego directo en contacto con el aire, arde con llama viva y azulada, produciendo óxido de zinc que revolotea en el aire bajo la forma de copos blancos ligeros, que dieron motivo a la denominación singular de lana filosófica, dada por los químicos antiguos.¹⁰

El zinc es un metal muy oxidable, así que se empaña prontamente al contacto con el aire, pero la cutícula de óxido formado sirve de barniz que preserva lo restante de la oxidación. Se disuelve en la mayor parte de los ácidos diluidos, desprendiendo hidrogeno. Los hidratos de potasa y sosa producen el mismo desprendimiento, y forman un zincato alcalino soluble.¹⁰

Una mina es un depósito mineral que contiene un metal valioso de otro tipo. La corteza terrestre tiene cerca de dos mil millones de toneladas de mineral de zinc disponibles para la minería. Cerca del 80 por ciento de las minas de zinc del mundo están subterráneas. Otro 8 por ciento de los depósitos de zinc están más cerca de la superficie, sin embargo, y la minería a cielo abierto es más común en estas áreas. El 12 por ciento restante de la operación de minería de zinc es una combinación de minas subterráneas y minas a cielo abierto.⁵

El sulfuro de zinc, también conocido como esfalerita de blenda de zinc, es el mineral de zinc más común. Noventa y cinco por ciento de todo el zinc minado alrededor

del mundo hoy se encuentra naturalmente como sulfuro de zinc.⁵ Una mena que se llama blenda de zinc existe en Australia, Canadá y Estados Unidos¹¹ aunque no es la única fuente de zinc ya que también se puede extraer dicho metal de la calamina $ZnCO_3$.¹² Para obtener el metal de zinc puro del sulfuro de zinc este último es calentado en grandes hornos a más de $900^\circ C$.⁵

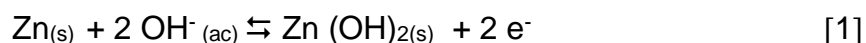
El zinc tiene amplios usos y aplicaciones tanto el metal puro como los compuestos que forma el mismo. El zinc extraído de la blenda de zinc se aplica en la galvanización de láminas de hierro para prevenir la corrosión, además de tener un uso muy conocido en la industria que es la formación de aleaciones con otros metales tales como el latón (30% Zn, 70% Cu) y Bronce (1% Zn, 93% Cu, 4% Sn).⁹ El bronce es una aleación de zinc y cobre pero frecuentemente contiene otros metales como estaño, aluminio y hierro. Las aleaciones de zinc que contienen 10% de magnesio además de otros metales, se usan para la producción en serie de artículos como carburadores, manijas para puertas y panales de radiadores. El zinc puro se utiliza en pequeñas cantidades, como electrodo negativo externo en pilas secas. Una gran cantidad de metal se transforma en óxido, el cual se emplea como pigmento para pinturas y como refuerzo del caucho, por ejemplo, para neumáticos de automóviles de carreras.¹²

El óxido de zinc (ZnO) se aplica en la industria cosmética, pomadas médicas y se utiliza además con óxido de cromo (III) (Cr_2O_3) como catalizador. Otros compuestos de zinc tales como el Zn_2OCl_2 se utiliza en empastes dentales. El carbonato de zinc ($ZnCO_3$) es ampliamente aplicado en la industria de la medicina mientras que el sulfato de zinc ($ZnSO_4$) es utilizado en la industria de tintorería, galvanización y en la fabricación de pinturas.⁹

El cloruro de zinc ($ZnCl_2$) es utilizado en la industria de tintorería, además,⁹ se usa como fundente en soldadura y como conservador de madera. Ambos usos se derivan de

la capacidad del compuesto para comportarse como ácido de Lewis, esto es como aceptor de un par de electrones. En soldadura es esencial eliminar la capa de óxido de las superficies a soldar, a la temperatura empleada, el cloruro de zinc se funde y elimina la capa de óxido formando complejos covalentemente enlazados con los átomos de oxígeno. Cuando se aplica a la madera, el óxido de zinc forma enlaces covalentes con los átomos de oxígeno de la molécula de celulosa. La madera, por tanto, se recubre con una capa de cloruro de zinc, que, como todos los compuestos de este elemento, es tóxico para cualquier tipo de materia viva.¹²

Otras de las aplicaciones importantes del zinc es la batería alcalina. Esta celda se ha convertido en la batería casera más popular. La celda consiste en una envoltura de zinc (el ánodo) con una varilla central como cátodo. Esta varilla consiste en una mezcla comprimida de grafito (un buen conductor eléctrico) y óxido de manganeso (IV). El electrolito es una disolución de hidróxido de potasio. En la reacción de celda, el zinc se oxida a hidróxido de zinc mientras que el óxido de manganeso (IV) se reduce al óxido hidróxido de manganeso (III), $\text{MnO}(\text{OH})$ ([1], [2]).¹¹



El zinc muestra un comportamiento anfotérico proveniente de la formación de complejos con un exceso de agua.¹³ El óxido de zinc se disuelve en solución acuosa de hidróxido de sodio, lo cual indica su anfoterismo.¹²

1.2. El zinc en los sistemas biológicos

Entre los elementos trazas indispensables, solo el hierro es más importante que el zinc. Se han identificado más de 200 enzimas que usan zinc, en los organismos vivos y determinados sus funciones. El zinc es un elemento esencial cuya deficiencia a niveles bajos causa problemas fisiológicos.¹⁴ Se conocen enzimas de zinc que desempeñan casi todos los tipos de funciones enzimáticas posibles, pero la función más común es la hidrólisis; las hidrolasas que contienen zinc son enzimas que catalizan la hidrólisis de enlaces P-O-P, P-O-C y C-O-C. Con tal dependencia de las enzimas de zinc, es comprensible que este sea uno de los elementos más importantes en nuestra dieta. Sin embargo, se ha estimado que hasta una tercera parte de la gente en el mundo occidental sufre deficiencia de zinc, la cual no pone en peligro la vida, pero sí contribuye a la fatiga, letargo y síntomas afines (y posiblemente menor resistencia a las enfermedades).¹¹

Surge la pregunta de que hace al ion zinc tan útil, considerando que no puede desempeñar una función redox. Las razones son varias:

1. El zinc está ampliamente disponible en el entorno.
2. El ion zinc es un ácido de Lewis fuerte y funciona como ácido de Lewis en las enzimas.
3. A diferencia de otros metales, el zinc prefiere geometrías tetraédricas, una característica importantísima del sitio metálico en la mayor parte de las enzimas de zinc. También están disponibles geometrías con número de coordinación cinco y seis, hecho que hace posible la existencia de estados de transición con estos números de coordinación.
4. El ion zinc tiene una configuración electrónica d^{10} , por lo que no hay energía de estabilización alguna de campo cristalino asociada con geometrías exactas, como la hay en el caso de los metales de transición. Por tanto, se puede deformar el ambiente en torno al zinc respecto al tetraedro exacto para permitir la existencia

de los ángulos de enlace precisos que necesita para su función sin una penalización de tipo energético.

5. El ion zinc es totalmente resistente a los cambios redox a los potenciales biológicos, por consiguiente, los cambiantes potenciales redox del organismo no pueden afectar su función.
6. El ion zinc experimenta un intercambio de ligantes extraordinariamente rápido, y esto facilita su función en las enzimas. ¹¹

Metales tales como cobre, zinc, hierro y manganeso están incorporados en las proteínas catalíticas (metaloenzimas), los cuales facilitan una multitud de reacciones químicas necesarias para la vida,¹⁵ setenta de las cuales se encuentran en varios sistemas de organismos vivos.¹⁶

Es importante destacar que el zinc es un oligoelemento de gran importancia para el desarrollo humano tanto prenatal como postnatal. Sus funciones más reconocidas en relación con el crecimiento y el desarrollo se relacionan con la síntesis de ARN y ADN (metaloenzimas, poliribosomas, membrana celular y función celular),¹⁷ elementos que se consideran críticos para el crecimiento celular, la diferenciación y el metabolismo.¹⁸

El zinc es un micronutriente de gran importancia, esencial para la síntesis de proteínas, la función inmunitaria y el transporte intestinal de agua y electrolitos. Forma parte de 100 enzimas, las cuales están ligadas al retinol, al metabolismo de las proteínas y los glúcidos, como también a la síntesis de insulina. ¹⁷ La carencia de zinc implica un mayor riesgo de infecciones gastrointestinales, efectos adversos sobre la estructura y la función del aparato digestivo y disfunción inmunitaria.¹⁹ Diferentes estudios han indicado que las células del sistema inmunológico decrecen frente a deficiencias de zinc, por lo que juega un importante papel en el sistema inmunológico.²⁰

El zinc se encuentra en diversos alimentos como las ostras, carnes rojas, aves de corral, algunos pescados y mariscos, habas y nueces. La ingesta diaria recomendada de zinc está alrededor de los 10 mg, menor para bebés, niños y adolescentes (por su menor peso corporal), y algo mayor para mujeres embarazadas y durante la lactancia.²⁰

En animales también se ven los efectos importantes que tiene el zinc en su desarrollo y bienestar. El estrés térmico influye negativamente en la agricultura animal y socava los avances genéticos, nutricionales y farmacéuticos en la eficiencia alimentaria. Las pérdidas económicas inducidas por el estrés térmico son el resultado de un pobre desempeño del animal, un crecimiento reducido e incoherente, una disminución de la calidad de la canal y un aumento de la frecuencia veterinaria. El zinc es esencial para la función normal de la barrera intestinal y para la regeneración del epitelio intestinal dañado. El zinc dietético impide o mejora efectivamente la pérdida de integridad intestinal durante la desnutrición, el daño intestinal inducido por etanol, las enfermedades inflamatorias intestinales crónicas e infecciosas Diarrea.²¹

Durante más de una década, ha sido reconocida la importancia del zinc en el tratamiento de la diarrea aguda. La suplementación terapéutica con zinc para el manejo de esta afección disminuye la duración y severidad de sus episodios, las hospitalizaciones relacionadas con ella y, en algunos estudios, todas las causas de mortalidad. El tratamiento con zinc es una nueva herramienta simple, barata y crítica para tratar los episodios diarreicos en niños en países en desarrollo. La Organización Mundial de la Salud (OMS) y el Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia (Unicef, por su sigla en inglés) recomiendan los suplementos de zinc para la diarrea solo en los países en desarrollo, justificándolo en la prevalencia diferencial de la deficiencia de zinc asociada a desnutrición. En una revisión sistemática reciente, la suplementación con zinc redujo la duración media de la diarrea aguda en aproximadamente un 20% y de la diarrea persistente en un 15-

30%. La acción positiva del zinc en la diarrea aguda se deriva de: Regulación del transporte intestinal de fluidos, integridad de la mucosa, inmunidad, expresión génica y regulación del estrés oxidativo. A nivel celular y extracelular, una compleja red homeostática es capaz de regular el estado de zinc.¹⁷

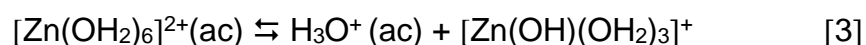
La carencia alimentaria de zinc es especialmente habitual en países de ingresos bajos, bien por el bajo consumo de alimentos ricos en zinc (principalmente los de origen animal) o por su insuficiente absorción como consecuencia de su propensión a unirse a la fibra alimentaria y a los fitatos presentes generalmente en cereales, frutos secos y legumbres.¹⁹

La deficiencia de zinc se reconoció como un problema de salud por vez primera en 1961. Desde entonces, el zinc se convirtió en un foco de atención importante. Se calcula que una tercera parte de la población mundial habita en países en los que existe prevalencia elevada de deficiencia de zinc. Las poblaciones vulnerables incluyen lactantes, niños pequeños y mujeres embarazadas y en lactancia, por sus requerimientos más altos de zinc, ya que se encuentran en fases críticas de crecimiento y necesidades fisiológicas. Se calcula que 82% de las mujeres embarazadas de todo el mundo también tiene un consumo inadecuado de zinc para cubrir los requerimientos normativos del embarazo. La dependencia de zinc de la dieta que se observa en lactantes es mayor cuando las reservas hepáticas prenatales se consumen y en ellos es posible el desarrollo de deficiencia transitoria de zinc subsecuente, puesto que la leche materna tiene una concentración excepcionalmente baja de zinc. La serie de la revista Lancet sobre la desnutrición materna e infantil calcula que la deficiencia de zinc es causa de casi 4% de las muertes y los años de vida ajustados por discapacidad entre niños menores de 5 años en los países con ingreso más bajo. Un meta análisis reciente de los ensayos clínicos de complementación demostró que el uso de complementos de zinc se relaciona con disminución de la mortalidad por diarrea y neumonía.²²

1.3. La química del Zn(II) en solución acuosa

El comportamiento de la hidrólisis del zinc, está opacado por algunas inconsistencias que existen en la extensa literatura sobre este ion. Parte de la disparidad aparente, se debe a pequeños efectos acomplejantes en los diferentes medios empleados.¹⁴

En general las soluciones de sales de Zn(II) son ácidas, debido a la hidrólisis de este ion que tiende a ocurrir en varios pasos, el primero de ellos dado en la ecuación [3], para formar el ion $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.¹¹



La adición de soluciones de hidróxido causa la precipitación de hidróxido de zinc, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, un sólido blanco gelatinoso, [4].¹¹



Con un exceso de ion hidróxido, se forma el ion soluble tetrahidroxozincato(II), $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, [5].¹¹



Schorsch,²³ ha estudiado la formación del zincato ($[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$) por métodos potenciométricos, variando la concentración de Zn(II) ($B = 0,00125 \text{ M}$ a $0,01 \text{ M}$) y NaOH, con el uso de un electrodo de amalgama de zinc, en NaCl 3M a 25°C).¹⁴ Determinando que el ion $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ es la especie importante y el complejo $[\text{Zn}_2(\text{OH})_6]^{2-}$ se encuentra en menor cantidad.¹⁴

El Zn(II) se hidroliza muy poco en medio ácido para producir $[\text{ZnOH}]^+$ y $[\text{Zn}_2\text{OH}]^{3+}$ antes de que comience la precipitación en la región neutra. En medios básicos se forman $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ y tal vez $[\text{Zn}_2(\text{OH})_6]^{2-}$.

Schorsch,²⁴ Perrin,²⁵ Biedermann,²⁶ Sekine,²⁷ y Gübeli,²⁸ realizaron estudios de la hidrólisis del Zn(II). Los tres primeros emplearon medidas de fuerzas electromotrices con diferentes electrolitos, Sekine utilizó medidas de extracción con disolvente (benceno- NaClO_4 3M) con muy bajas concentraciones de zinc(II) y Gübeli hizo estudios de solubilidad del hidróxido como función del *pH*.¹⁴ Existe un consenso general entre los resultados de los estudios potenciométricos sobre la existencia de los complejos $[\text{ZnOH}]^+$ y $[\text{Zn}_2\text{OH}]^{3+}$ en pequeñas cantidades, como también, las medidas de solubilidad y extracción con solventes indican diferentes estabilidades tanto para $\text{Zn}(\text{OH})_2$ como para $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$.¹⁴

La **tabla 2**, reúne los productos de hidrólisis del Zn(II) en diferentes escalas de actividades, reportados en la literatura.

Tabla 2. Productos de hidrólisis del Zn^{2+} en NaCl a 25°C.

Medio	log β_{pq0}					Ref.
	$[ZnOH]^+$	$[Zn(OH)_3]^-$	$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$[Zn_2OH]^{3+}$	$[Zn_2(OH)_6]^{2-}$	
NaCl 0.15M, 20°C	-8,2	-28,6				29
NaCl 0.15M, 25°C	-8,57					30
NaCl 2M, 25°C	-9,12			-7,48		23
NaCl 3M, 25°C	-9,25			-7,50		24
NaCl 3M, 25°C			-42,8		-57,7	23
KCl 2M, 25°C	-9,01			-7,20		23
KCl 3M, 25°C	-9,26			-7,47		24
KNO ₃ 0,3M, 20°C	-9,49					25
KNO ₃ →0, 20°C	-8,96(5)	-28,4(1)	-41,2(1)	-9,0(1)	-57,8(1)	25
LiClO ₄ 3M, 25°C	-8,7(1)					26
NaClO ₄ 3M, 25°C		-28,83(9)	-38,72(9)			27
NaNO ₃ 0,5M, 25°C	-8,76(3)					29
NaNO ₃ 1M, 25°C	-8,78(3)					29
NaNO ₃ 3M, 25°C	-9,27(3)					29
NaClO ₄ 0,5M 25°C	-7,77(3)					30
NaClO ₄ 3M 25°C	-7,5(4)	-28,2(2)	-41,3(3)	-9,0(5)	-54,3(4)	30

*() representan los errores

De la tabla anterior se observa, que solo una especie es coincidente en todos los trabajos y sus constantes de formación son bastante parecidas; en el resto de los trabajos, se presenta controversia en cuanto a la especiación real de los productos de hidrólisis del Zn(II) y en los valores de sus constantes de formación, en las diferentes escalas de actividad reportadas.

En la **figura 1**, se muestra un diagrama de predominancia de la concentración de Zn en función del *pH*. El óxido de zinc, ZnO(s), es la fase cristalina sólida dominante. No existe una región donde predomine la especie polimérica, $[\text{Zn}_2\text{OH}]^{3+}$. La línea de predominio para $[\text{ZnOH}]^+$ a 25 ° C es excesivamente pequeña. La importancia de esta especie aumenta con el aumento de la fuerza iónica y la temperatura.²⁴

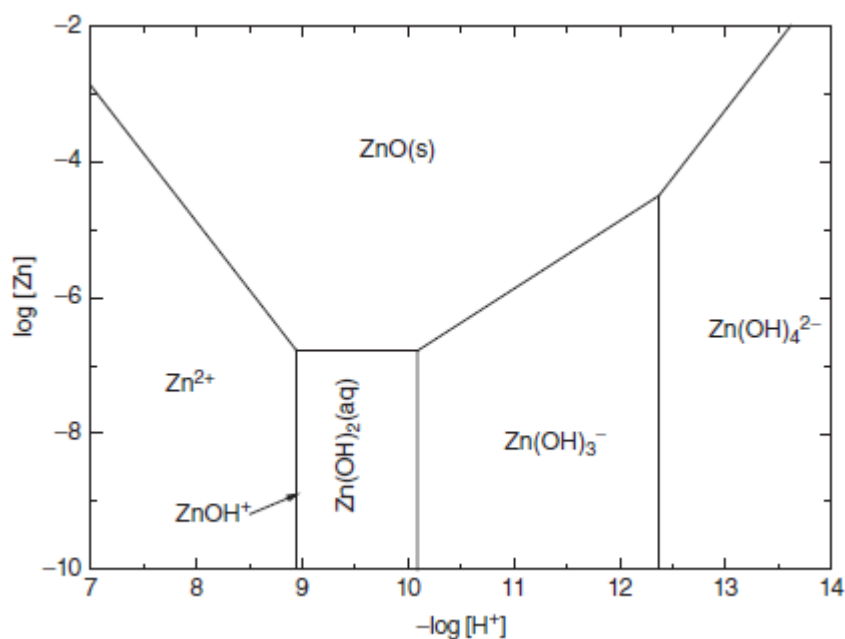


Figura 1. Diagrama de predominancia para la especiación del ion Zn (II) a 25 °C.

1.4. Química del ligando. Los aminoácidos

El término aminoácido define a cualquier molécula que contiene un grupo amino y un grupo ácido; sin embargo, este término casi siempre se utiliza para designar a un α -aminoácido. El α -aminoácido más simple es el ácido amino acético, denominado glicina.

Otros aminoácidos comunes tienen cadenas laterales, sustituidas en el átomo de carbono α .³¹

Casi siempre los aminoácidos se conocen por sus nombres comunes. Con frecuencia, el nombre indica algo acerca del aminoácido. Por ejemplo, la glicina tiene su nombre como resultado de su sabor dulce (glykos, “dulce” en griego), y la valina, como el ácido valérico, tiene cinco átomos de carbono.³²

Una sola molécula proteica contiene cientos, e incluso miles, de unidades de aminoácido, que pueden ser de unos 20 tipos diferentes. El número de combinaciones distintas, es decir, el número de moléculas proteicas diferentes que pueden existir, es casi infinito.³³

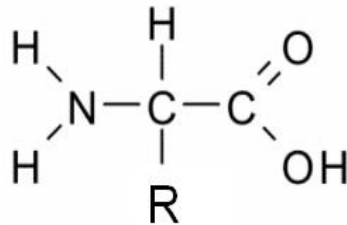


Figura 2. Estructura general de un aminoácido.³³

A pesar de que los D-aminoácidos se encuentran ocasionalmente en la naturaleza, generalmente se denomina aminoácido a los L-aminoácidos. Se ha de recordar que la nomenclatura D y L, como la designación R y S, se refiere a la configuración del átomo de carbono asimétrico. Los aminoácidos tienen muchas de las propiedades y reacciones de las aminas y de los ácidos carboxílicos. La combinación de un grupo amino básico y un grupo carboxílico ácido en la misma molécula da lugar a las propiedades y reacciones características.³¹

Hay veinte α -aminoácidos, denominados aminoácidos estándar, que prácticamente se encuentran en todas las proteínas. Los aminoácidos estándar difieren unos de otros en la estructura de las cadenas laterales enlazadas a los átomos de carbono α . Todos los aminoácidos estándar son L-aminoácidos.³¹

A pesar de que generalmente los aminoácidos se escriben con un grupo carboxílico (-COOH) y un grupo amino (-NH₂), su estructura real es iónica y depende del *pH*. El grupo carboxílico pierde un protón, dando lugar a un ion carboxilato, y el grupo amino no se protona y da lugar a un ión amonio. A esta estructura se le denomina ion dipolar o zwitterión (del alemán ion dipolar).³¹

La naturaleza dipolar de los aminoácidos hace que estos tengan algunas propiedades características.³¹

1. Los aminoácidos tienen puntos de fusión altos, generalmente superiores a 200 °C.
2. Los aminoácidos son más solubles en agua que en éter, diclorometano y otros disolventes orgánicos comunes.
3. Los aminoácidos tienen momentos dipolares (μ) mucho más grandes que las aminas o los ácidos por separado.
4. Los aminoácidos son menos ácidos que la mayoría de los ácidos carboxílicos y menos básicos que la mayoría de las aminas. De hecho, la parte ácida de una molécula de aminoácido es el grupo $-\text{NH}_3^+$, no el grupo COOH, la parte básica es el grupo $-\text{COO}^-$ y no el grupo $-\text{NH}_2$.

Como los aminoácidos contienen el grupo ácido ($-\text{NH}_3^+$) y básico ($-\text{COO}^-$), son anfóteros (tiene propiedades ácidas y básicas). La forma predominante del aminoácido depende del *pH* de la solución. En una solución ácida, el grupo $-\text{COO}^-$ se protona y se obtiene el grupo $-\text{COOH}$, y la molécula tiene una carga total positiva. Si el *pH* aumenta,

el grupo $-\text{COOH}$ pierde su protón aproximadamente a $\text{pH} 2$. A este punto se le denomina pK_{A1} , primera constante de disociación ácida. Si el pH sigue aumentando, el grupo $-\text{NH}_3^+$ pierde su protón a un pH entre 9 y 10. A este punto se le denomina pK_{A2} , segunda constante de disociación ácida. Por encima de este pH , la molécula tiene una carga total negativa.³¹

Los aminoácidos presentan una carga positiva en soluciones ácidas (pH bajo) y carga negativa en soluciones básicas (pH alto). Hay un pH intermedio donde las dos formas del aminoácido se encuentran en la misma proporción, como el zwitterión dipolar con una carga neta de cero. A este pH se le denomina pH isoelectrónico o punto isoelectrónico.

31

Tabla 3. Aminoácidos estándar. ³⁴

Nombre	Abreviaturas	pK_a del grupo $\alpha\text{-COOH}$	pK_a del grupo $\alpha\text{-NH}_3^+$	Punto isoelectrónico
Alanina	A, Ala	2,34	9,69	6,0
Arginina	R, Arg	2,17	9,04	10,8
Asparagina	N, Asn	2,02	8,80	5,4
Aspartato	D, Asp	1,88	9,60	2,8
Cisteína	C, Cys	1,96	10,28	5,0
Glutamina	Q, Gln	2,17	9,13	5,7
Glutamato	E, Glu	2,19	9,67	3,2
Glicina	G, Gly	2,34	9,60	6,0
Histidina	H, His	1,82	9,17	7,6
Isoleucina	I, Ile	2,36	9,68	6,0
Leucina	L, Leu	2,36	9,60	6,0
Lisina	K, Lys	2,18	8,95	9,7

Tabla 3. Continuación...Aminoácidos estándar. ³⁴

Nombre	Abreviaturas	pK_a del grupo α -COOH	pK_a del grupo α -NH ₃ ⁺	Punto isoeléctrico
Metionina	M, Met	2,28	9,21	5,7
Fenilalanina	F, Phe	1,83	9,13	5,5
Prolina	P, Pro	1,99	10,96	6,3
Serina	S, Ser	2,21	9,15	5,7
Treonina	T, Thr	2,11	9,62	5,6
Triptófano	W, Trp	2,38	9,39	5,9
Tirosina	Y, Tyr	2,20	9,11	5,7
Valina	V, Val	2,32	9,62	6,0

Los aminoácidos pueden ser clasificados de acuerdo a la estructura de sus cadenas laterales, específicamente basándose en la polaridad de estos grupos, en base a esto tenemos. ³⁴

- Aminoácidos con grupos R no polar: Los grupos R en esta clase de aminoácidos son no polares e hidrofóbicas, estos son grupos R alifáticos (alanina, valina, leucina, isoleucina y prolina), una que contiene azufre (metionina), y tres anillos aromáticos (fenilalanina, tirosina y triptófano), estos últimos relativamente no polar. ³⁴
- Aminoácidos con grupos R polares: Son más solubles en agua que el grupo anterior, debido a que sus grupos R presentan grupos funcionales sin carga, capaces de formar puentes de hidrogeno con el agua, estos incluyen (serina, treonina, cisteína, asparagina y glutamina). ³⁴
- Aminoácidos cargados positivamente (básicos): Son los que presentan grupos R más hidrófilos, poseen carga positiva neta a pH 7 y están constituidos por (lisina, arginina e histidina). ³⁴

- Aminoácidos cargados negativamente (ácidos): También poseen grupos R hidrófilos, pero con una carga neta negativa a $pH 7$, son aspartato y glutamato, cada uno de los cuales tienen un segundo grupo carboxilo.³⁴

Los aminoácidos se dividen también en *esenciales* y *no esenciales*.³⁵

Los esenciales: son aquellos que no pueden ser sintetizados en el organismo, y por ende deben incorporarse en la dieta mediante ingesta. Se los puede listar en los siguientes: histidina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, fenilalanina, treonina, triptofano y valina.³⁵

Los no esenciales: son aquellos que son sintetizados en el organismo. Estos son: alanina, arginina, asparragina, aspártico, cisteína, cistina, glutámico, glutamina, glicina, hidroxiprolina, prolina, serina y tirosina.³⁵

1.4.1. La serina

La serina ($C_3H_7NO_3$) ácido 2-amino-3-hidroxiopropanóico, **figura 3**, es uno de los 20 aminoácidos constituyentes de las proteínas. Es junto a la treonina, los únicos aminoácidos que poseen una cadena lateral hidroxilada.^{37,38}

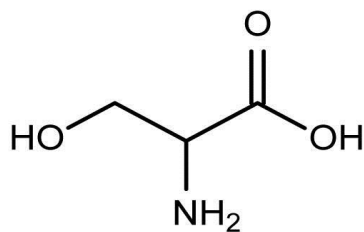


Figura 3. Estructura de la serina.³⁸

Pertenece al grupo de aminoácidos con cadenas laterales polares sin carga. Fue descubierta en los productos de hidrólisis de fibra de seda por Weyn en 1888 y descubierta por Strecker en 1950. ^{38,39}

La serina se encuentra frecuentemente en los enlaces *peptídicos* de las proteínas. En los mamíferos, es un aminoácido alimenticio no esencial y glucogénico (puede convertirse en glucosa y glucógeno). En cualquiera de sus formas libre o combinada está presente en gusanos de seda y lombrices, así como también en antibióticos *peptídicos* en forma de residuos como, por ejemplo, las *polimixinas*. En los seres humanos, la serina junto con otros aminoácidos, interviene en la desintoxicación del organismo, en el crecimiento del tejido muscular, en el metabolismo de las grasas y los ácidos grasos. Entre otras cosas, humecta la piel.³⁷

Funciones de la serina.

- Gracias a la serina se puede realizar la síntesis de otros aminoácidos.
- Forma parte de las vainas de mielina que protegen las fibras nerviosas.
- Importante para el funcionamiento del ADN y el ARN.
- Ayuda en el crecimiento de los músculos.
- Útil en la formación de células.
- Ayuda a la formación de anticuerpos y en la producción de inmunoglobulinas.
- Necesaria para el correcto metabolismo de los ácidos grasos y las grasas.
- Ayuda a mantener un buen sistema inmunológico.³⁶

En las **tablas 4** se presentan algunas de las propiedades fisicoquímicas de este aminoácido.

Tabla 4. Propiedades fisicoquímicas de la serina. ^{37,40,41}

Nombre	Serina
Abreviatura	Ser
Formula molecular	C ₃ H ₇ NO ₃
Solubilidad en agua	364 g/L (a 20°C)
Punto de fusión	215-225 °C (descomposición)
Masa molar	105,09 g/mol
<i>pKa</i> ₁	2,2
<i>pKa</i> ₂	9,2

La serina es un aminoácido no esencial, metabólicamente activo y precursor de varios constituyentes celulares además de ser un componente mayoritario en las proteínas. Participa como promedio en un 7,1% (en relación con todos los aminoácidos) de la composición de dichas proteínas. ^{37,41}

La serina es esencialmente importante para el buen funcionamiento del cerebro y el sistema nervioso central. Ayuda a la formación de fosfolípidos necesarios para cada célula en el cuerpo. Así mismo, se ve envuelta en la función del ADN y del ARN. ^{37,41}

Está presente en las vainas de mielina que cubren los nervios situados en el cerebro. Estas vainas adelgazan o desaparecen sin serina suficiente, dando lugar a una incapacidad de los nervios para transmitir mensajes a otras partes del cuerpo. Este aminoácido también ayuda a la producción de anticuerpos y la inmunoglobulina, las cuales son esenciales para un sistema inmunológico saludable. Además, la presencia de serina se requiere para crear el triptófano, que a su vez se utiliza para producir serotonina. ^[59] Tanto la escasez de serotonina y el triptófano se han vinculado a la depresión, insomnio,

confusión y ansiedad. Diversas investigaciones sugieren que los bajos niveles de serina pueden contribuir al síndrome de fatiga crónica (SFC) y la fibromialgia (FM).^{37,41}

Para que el cuerpo humano pueda producir este aminoácido, se necesitan cantidades suficientes de vitamina B3, vitamina B6 y ácido fólico.³⁶ Son buenas fuentes naturales de serina, la carne, los alimentos de soja, productos lácteos, gluten de trigo, el maní, entre otros alimentos.^{37,41}

En la **tabla 5** se muestra los valores de pK_a reportados en la bibliografía, obtenidos en diferentes escalas de actividades.

Tabla 5. Valores de pK_a de la serina, reportados en la bibliografía, obtenidos en diferentes escalas de actividades.

Condiciones	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
NaCl 0,15 M, 37 °C	2,152	10,88	42
NaCl 0,15 M, 25 °C	2,21	11,16	43
NaCl 3,00 M, 25 °C	2,45	11,95	44
NaCl 0,15 M, 20 °C	1,47	10,65	45
NaCl 0,25 M, 25 °C	2,17	11,20	46
NaCl 0,1 M, 25 °C	-	9,24	47

*Los errores en los valores de pK_a , no fueron reportados

Se observan pequeñas diferencias entre los valores de pK_a , posiblemente debido a las diferentes escalas de actividades empleadas por los diversos autores.

1.4.2. La treonina

La treonina, **figura 4** (abreviada Thr o T) es un aminoácido esencial polar, no cargado a *pH* neutro, al igual que la serina tiene una cadena lateral hidroxilada (CH₃-CHOH -también se les denomina hidroxiaminoácidos). En éste el grupo OH está en conexión con el grupo α del aminoácido por medio de la posición 1 del etanol, dando lugar a una estructura de alcohol secundario en el grupo R. ^{48,49}

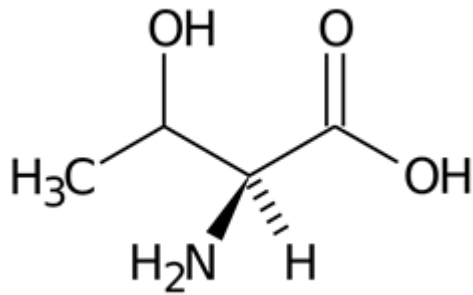


Figura 4. Estructura del aminoácido treonina.⁴⁹

La treonina es un aminoácido esencial que actúa de manera conjunta con la metionina y el ácido aspártico; es decir, actúa conjuntamente tanto con un aminoácido esencial como con otro no esencial. Su principal labor, es la de metabolizar aquellas grasas que se depositan en determinados órganos, como es el caso del hígado. También es fundamental en la formación del esmalte de los dientes, la elastina y el colágeno, y ayuda a mantener la cantidad adecuada de proteínas en el organismo. ⁵⁰

La treonina es encontrada en huevos, leche, gelatina y otras proteínas. Ayuda a prevenir el acumulamiento de grasas en el hígado; ayuda a suavizar las funciones del sistema digestivo y tracto intestinal, y asiste en el metabolismo y asimilación. Se obtiene casi preferentemente mediante un proceso de fermentación por parte de los microorga-

nismos (por ejemplo levaduras modificadas genéticamente), aunque también puede obtenerse por aislamiento a partir de hidrolizados de proteínas para su uso farmacéutico. El producto comercial en fabricación de piensos tiene una riqueza mínima del 98% y un equivalente en proteína bruta en torno al 73-74%.⁴⁹

Al igual que la isoleucina, la treonina a diferencia de todos los demás aminoácidos tiene dos carbonos asimétricos. Participa como promedio en un 6% (en relación con todos los aminoácidos) de la composición de las proteínas.⁴⁹ No puede ser sintetizada por los mamíferos. El precursor para su biosíntesis es el ácido aspártico.

En la **tabla 6** se listan algunas constantes de acidez del sistema H⁺-treonina reportadas en la bibliografía en medio iónico de NaCl de diferentes concentraciones.

Tabla 6. Valores de pK_a de la treonina, reportados en la bibliografía, obtenidos en diferentes escalas de actividades.

Condiciones mi / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
NaCl 0,15M / 37°C	2,21	8,42	51
NaCl 0,15M / 20°C	1,45	9,08	45
NaCl 0,25M / 25°C	2,17	8,92	56
NaCl 1,0M / 25 °C	2,24(3)	8,97(1)	48

Se observan pequeñas diferencias entre los valores de pK_a reportados, lo cual puede ser atribuido a las diferentes escalas de actividades empleadas.

1.5. Complejos de Zn-serina y Zn-treonina

Xu Xiliang y col.,⁵¹ en NaCl 0,15 M como electrolito inerte a 37 °C y a través de medidas de fuerzas electromotrices reportaron la formación de los complejos $[\text{HZnC}]^{2+}$ ($\log \beta_{111} = 10,13$) y $(\text{OH})\text{ZnC}$ ($\log \beta_{-111} = -2,93$) (C = treonina).

En 1953, Perkins,⁵² empleando medidas potenciométricas en KCl 0,005 M a 20 °C, realizaron un estudio de la formación de complejos metálicos entre los metales Hg(II), Be(II), Zn(II) y Cd(II) y una amplia gama de aminoácidos, (entre ellos la serina y treonina), encontrando que para los complejos formados con los aminoácidos empleados, se observa la siguiente secuencia de estabilidad relativa $\text{Hg(II)} > \text{Be(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cd(II)}$. En el caso particular de la serina y treonina como ligando, reporta la formación de una única especie, el complejo $[\text{ZnC}]^+$, con una constante de formación para la serina ($\log \beta_{011} = 8,6$) y un similar valor para el caso de la treonina ($\log \beta_{011} = 8,6$).⁵²

Raju y col.,⁵³ empleando medidas termoquímicas y potenciométricas, estudiaron el efecto del campo ligando sobre algunos metales de transición (Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II)) y como las capas internas de éstos metales modifican las propiedades termodinámicas de los complejos formados con ligandos como la serina y treonina, en KNO_3 0,2 M, variando la temperatura entre 15 y 40 °C en las medidas potenciométricas. Reportan la formación de dos especies $[\text{ZnC}]^+$, y ZnC_2 . Para el caso de la serina las constantes de formación son, para el complejo $[\text{ZnC}]^+$: $\log \beta_{011} = 4,71$ (15 °C), 4,66 (25 °C), 4,58 (40 °C) y para la treonina $\log \beta_{011} = 4,79$ (15 °C), 4,74 (25 °C), 4,67 (40 °C). Para el caso del complejo ZnC_2 ; con la serina: $\log \beta_{011} = 3,77$ (15 °C), 3,72 (25 °C), 3,64 (40 °C) y con la treonina: $\log \beta_{011} = 3,83$ (15 °C), 3,77 (25 °C), 3,68 (40 °C). Ellos concluyen que el grupo hidroxilo presente en ambos ligandos no participan en la formación de ambos complejos, la coordinación se hace a través del grupo carboxilo.⁵³

Por otro lado, reportan que las entalpías y energías de formación de los complejos formados tanto con serina como con treonina, sigue el orden (serie de Irving Williams)⁵⁴: Mn(II) < Fe(II) < Co(II) < Ni(II) < Cu(II) < Zn(II); pero las energías de estabilización del campo ligando sigue el siguiente orden: Fe(II) < Co(II) < Ni(II) > Cu(II) > Zn(II).

V. Sharma,⁵⁵ reporta la formación de tres complejos, en el sistema H⁺-Zn(II)-serina y H⁺-Zn(II)-treonina, empleando medidas potenciométricas a 37 °C en KNO₃ 0,15 como electrolito inerte. Para el caso de la serina: [ZnC]⁺ (**log** β₀₁₁ = 4,47(1)), ZnC₂ (**log** β₀₁₂ = 8,31(1)) y [ZnC₃]⁻ (**log** β₀₁₃ = 10,56(1)) y para la treonina [ZnC]⁺ (**log** β₀₁₁ = 4,43(1)) , ZnC₂ (**log** β₀₁₂ = 8,14(1)) y [ZnC₃]⁻ (**log** β₀₁₃ = 10,09(1))

D. Perrin, V. Sharma,⁵⁶ mediante medidas potenciométricas en KNO₃ 0,15 M a 37 °C, reportaron la formación de los complejos [ZnC]⁺ (**log** β₀₁₁ = 4,47) , ZnC₂ (**log** β₀₁₂ = 8,31) y [ZnC₃]⁻ (**log** β₀₁₃ = 10,56) en el sistema H⁺-Zn(II)-serina.

Gergely y col.,⁵⁷ empleando medidas de fuerzas electromotrices estudiaron la formación de los complejos de Co(II), Ni(II), Cu(II) y Zn(II), con la serina y la treonina como ligandos, variando la temperatura entre 20 y 35 °C, en un medio iónico de KCl 0,05 M. Reportaron la formación de dos complejos; para el caso de la serina: ZnC]⁺: **log** β₀₁₁ = 4,69 (20 °C), 4,65 (25 °C), 4,61 (30 °C) y 4,58 (35 °C) y para la treonina: **log** β₀₁₁ = 4,71 (20 °C), 4,67 (25 °C), 4,64 (30 °C) y 4,60 (35 °C); para el complejo ZnC₂; con la serina: **log** β₀₁₂ = 4,07 (20 °C), 4,03 (25 °C), 4,00 (30 °C) y 3,96 (35 °C), con la treonina: **log** β₀₁₂ = 4,02 (20 °C), 3,99 (25 °C), 3,95 (30 °C) y 3,92 (35 °C).

D. Williams,⁵⁸ empleando medidas potenciométricas en NaClO₄ 3,0 M a 25 °C, reportaron de los complejos [ZnC]⁺ (**log** β₀₁₁ = 4,898(1)), ZnC₂ (**log** β₀₁₂ = 9,279(1)) y [ZnC₃]⁻ (**log** β₀₁₃ = 11,909(3)) en el sistema H⁺-Zn(II)-serina.

Braibanti y col.,⁵⁹ estudiaron la formación de los complejos ternarios de Co(II), Cu(II) y Zn(II), con el ácido DL-3-amino-2-hidroxi-propanoico y la serina como ligando secundario, mediante medidas de fuerzas electromotrices en KCl 0,1 M a 25 °C. En ese trabajo se determinó además la formación del dímero Zn_2C_2 ($\log \beta_{022} = 22,779(6)$).

N. Sachan et al.,⁶⁰ realizaron un estudio electroquímico de los complejos de Cu(II) y Zn(II) con la serina, empleando KNO_3 0,5 M a 25 °C, calculando la constante de formación de la especie $[ZnC]^+$ ($\log \beta_{011} = 4,60$).

A. Gergely en el 1981,⁶¹ reportaron la formación de los complejos de Zn-serina y Zn-treonina en KCl 3,0 M a 25 °C, empleando medidas potenciométricas. Los complejos formados en estos sistemas fueron: para la serina, $[ZnC]^+$ ($\log \beta_{011} = 4,45(3)$); $(OH)ZnC$ ($\log \beta_{-111} = -3,73(6)$); $[ZnC_2]^-$ ($\log \beta_{012} = 8,16(5)$) y el complejo $[(OH)ZnC_2]^-$ ($\log \beta_{-112} = -2,4(4)$). De forma similar para el caso de la treonina: $[ZnC]^+$ ($\log \beta_{011} = 4,53(2)$); $(OH)ZnC$ ($\log \beta_{-111} = -4,09(9)$); $[ZnC_2]^-$ ($\log \beta_{012} = 8,38(2)$) y el complejo $[(OH)ZnC_2]^-$ ($\log \beta_{-112} = -1,5(1)$).

K, Matsuda y col.,⁶² trabajando en KNO_3 0,1 M a 25 °C, con medidas de fuerzas electromotrices, reportan la formación del complejo $[ZnC]^+$ ($\log \beta_{011} = 4,62$).

En 1988, G. Arena y col.,⁶³ estudiaron la formación de los complejos de la serina con Zn(II), en KNO_3 0,1 M a 25 °C, empleando medidas potenciométricas de de 1H RMN, reportando la formación de $[HZnC]^{2+}$ ($\log \beta_{111} = 11,03(5)$); $[(OH)_2Zn_2C_2]^+$ ($\log \beta_{-222} = -3,50(3)$); $[(OH)_2ZnC_2]^{2-}$ ($\log \beta_{-212} = -9,1(1)$).

F. Rey et al.,⁶⁴ empleando medidas potenciométricas y de extracción, en KNO_3 0,1 M como fuerza iónica a 25 °C, reportaron la formación de los complejos del sistema H^+ -Zn(II)-serina: $[ZnC]^+$ ($\log \beta_{011} = 4,47(2)$) y $[ZnC_2]^-$ ($\log \beta_{012} = 8,66(2)$).

Berthon, Giroux y col.,⁶⁵ reportan la formación de los complejos $[\text{ZnC}]^+$ ($\log \beta_{011} = 4,62$) y $[\text{ZnC}_2]^-$ ($\log \beta_{012} = 8,48$) donde C = serina y $[\text{ZnC}]^+$ ($\log \beta_{011} = 4,72$) y $[\text{ZnC}_2]^-$ ($\log \beta_{012} = 8,68$) donde C = treonina.

Ahmed et al.,⁶⁶ empleando KNO_3 0,1 M a 25 °C, reportan la formación del complejo $[\text{ZnC}]^+$ ($\log \beta_{011} = 5,12$) (C = serina).

En la **tabla 7** se resume los trabajos mencionados en relación a los sistemas H^+ -Zn(II)-serina y H^+ -Zn(II)-treonina.

Tabla 7. Trabajos relacionados al estudio de la formación de complejos del sistema H^+ -Zn(II)-serina y H^+ -Zn(II)-treonina..

Condiciones	H^+ -Zn(II)-serina	H^+ -Zn(II)-treonina
NaCl 0,15 M, 37 °C $\log \beta_{111}$ $\log \beta_{-111}$ ref. 51	10,13 -2,93	
KCl 0,005 M, 20 °C $\log \beta_{011}$ ref. 52	8,6	8,6
KNO_3 0,2 M, T varia $\log \beta_{011}$ $\log \beta_{012}$ ref. 53	4,71 (15 °C), 4,66 (25 °C), 4,58 (40 °C)	4,79 (15 °C), 4,74 (25 °C), 4,67 (40 °C)
	3,77 (15 °C), 3,72 (25 °C), 3,64 (40 °C)	3,83 (15 °C), 3,77 (25 °C), 3,68 (40 °C)
KNO_3 0,15 M a 37 °C $\log \beta_{011}$ $\log \beta_{012}$ $\log \beta_{013}$ ref. 55	4,47(1) 8,31(1) 10,56(1)	4,43(1) 8,14(1) 10,09(1)

Tabla 7. *Continuación...*

KNO ₃ 0,15 M a 37 °C log β₀₁₁ log β₀₁₂ log β₀₁₃ ref. 56	4,47 8,31 10,56	
KNO ₃ 0,2 M, T varia log β₀₁₁ log β₀₁₂ ref. 57	4,69 (20 °C), 4,65 (25 °C), 4,61 (30 °C) y 4,58 (35 °C) 4,07 (20 °C), 4,03 (25 °C), 4,00 (30 °C) y 3,96 (35 °C)	4,71 (20 °C), 4,67 (25 °C), 4,64 (30 °C) y 4,60 (35 °C) 4,02 (20 °C), 3,99 (25 °C), 3,95 (30 °C) y 3,92 (35 °C)
NaClO ₄ 3,0 M a 25 °C log β₀₁₁ log β₀₁₂ log β₀₁₃ ref. 58	4,898(1) 9,279(1) 11,909(3)	
KCl 0,1 M a 25 °C log β₀₂₂ ref. 59	22,779(6)	
KNO ₃ 0,15 M a 25 °C log β₀₁₁ ref. 60	4,60	
KCl 3,0 M a 25 °C log β₀₁₁ log β₋₁₁₁ log β₀₁₂ log β₋₁₁₂ ref. 61	4,45(3) -3,73(6) 8,16(5) -2,4(4)	4,53(2) -4,09(9) 8,38(2) -1,5(1)

Tabla 7. *Continuación...*

KNO ₃ 0,1 M, 25°C log β ₀₁₁ ref. 62	4,62	
KNO ₃ 0,1 M, 25°C log β ₁₁₁ log β ₋₂₂₂ log β ₋₂₁₂ ref. 63	11,03(5) -3,50(3) -9,1(1)	
KNO ₃ 0,1 M, 25°C log β ₀₁₁ log β ₀₂₂ ref. 64	4,47(2) 8,66(2)	
NaCl 0,15 M, 37°C log β ₀₁₁ log β ₀₂₂ ref. 65	4,62 8,48	4,72 8,68
KNO ₃ 0,1 M, 25°C log β ₀₁₁ ref. 66	5,12	

Como se puede ver en la tabla anterior, hay bastante información relacionada al estudio de la formación de complejos de los sistemas H⁺-Zn(II)-serina y H⁺-Zn(II)-treonina en diferentes escalas de actividades, pero no en NaCl 3,0 M a 25 °C. Muchos de los trabajos muestran controversia en cuanto a la especiación de estos sistemas.

2. OBJETIVOS

Objetivo general

Realizar el estudio de la formación de los complejos del sistema H^+ -Zn(II)-serina y H^+ -Zn(II)-treonina, empleando medidas potenciométricas, en medio iónico de NaCl 3,0 M a 25°C.

Objetivos específicos

1. Determinar las constantes de acidez del sistema H^+ -serina en NaCl 3,0 M, 25 °C.
2. Determinar las constantes de acidez del sistema H^+ -treonina en NaCl 3,0 M, 25 °C.
3. Determinar la especiación y constantes de formación de los complejos formados del sistema H^+ -Zn(II)- serina, en NaCl 3,0 M, 25 °C.
4. Determinar la especiación y constantes de formación de los complejos formados del sistema H^+ -Zn(II)- treonina, en NaCl 3,0 M, 25 °C.

3. FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1. Constantes de estabilidad y Ley de acción de masa

Las constantes de equilibrio involucradas en la formación de complejos en solución a una temperatura dada, generalmente se reportan ya sea como cocientes de actividad (constantes de estabilidad termodinámica), que debe ser independiente del medio iónico, o como cocientes de concentración (constantes de estabilidad estequiométricas), que son válidas únicamente en una solución de una composición particular.⁶⁷

Las reacciones que forman los complejos metálicos generalmente ocurren en etapas sucesivas y cada una de ellas posee una constante de equilibrio denominada *constante de estabilidad sucesiva* K_i . Estas constantes cuanto mayor sea su valor, tanto mayor será la concentración del complejo al alcanzar el estado de equilibrio y son una medida de la magnitud de la asociación de los reactantes.⁶⁸

También con mayor frecuencia se emplea una segunda clase de constante de equilibrio llamada *constante de estabilidad global*, β , la cual se define como el producto de las constantes de equilibrio sucesivas respectivas. Así, en un sistema que posee dos equilibrios sucesivos, $\beta_1 = K_1$ y $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$; en general, se tendrá que $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdots K_n$.⁶⁸

Termodinámicamente, la constante de equilibrio de una reacción es una medida de la cantidad de calor liberado y de la variación de entropía que tuvo lugar durante la misma. Cuanto mayor es la cantidad de calor que se libera, tanto más estables son los productos de reacción. Cuanto mayor es el desorden de los productos en relación con los reactivos, tanto mayor será el aumento de entropía que acompaña a la reacción y tanto mayor será también la estabilidad de los productos.^{68,69}

La estabilidad de muchos complejos se puede explicar mediante un simple modelo electrostático, lo cual permite predecir el calor de reacción producido durante la formación de un complejo. Sabiendo que las partículas electrizadas con cargas de diferente signo se atraen y que estas atracciones o repulsiones dependen de la distancia a la cual se encuentran las partículas cargadas, siendo tanto más intensas cuanto menor es la distancia, cabe esperar que los complejos formados por iones de signos opuestos sean los más estables. Cuanto mayor sea su carga y mayor su radio, tanto mayor deberá ser la estabilidad del complejo resultante; por tanto, los iones pequeños están favorecidos porque pueden acercarse más. Así, la estabilidad de los complejos debiera aumentar con la carga del ion metálico, aunque esta dependencia varía con el tamaño del ion, es decir, un catión muy pequeño dotado de dos caras puede formar complejos de estabilidad comparable a la de los complejos de cationes más grandes de mayor carga. A pesar de ello, la relación carga/radio juega un papel más importante que la carga por sí misma o el radio, ya que se ha encontrado que mientras mayor sea la relación carga/radio, mayor será la estabilidad del complejo formado. ⁶⁸

En 1864 Cato Maximilian Guldbert (1836-1902) y Peter Waage (1833-1900) postularon su ley de acción de masas, que expresa la relación entre las concentraciones (expresadas como presiones parciales en el caso de gases y como molaridades en el de disoluciones) de los reactivos y productos presentes en el equilibrio en cualquier reacción. ⁶⁹

Guldberg y Waage, sugieren que la velocidad de una reacción química es proporcional al producto de las actividades de las sustancias reaccionantes elevada a una potencia igual al coeficiente que se produce en la ecuación química. ⁷⁰

La interacción entre los reactivos H, B, C en una disolución acuosa, para formar complejos del tipo $H_pB_qC_r$ según la reacción [6], puede ser expresada mediante la ecuación [7]. ⁷¹



$$C_{pqr} = \phi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [7]$$

Donde h, b, c son las concentraciones en equilibrio de los reactivos H, B, C, C_{pqr} representa la concentración para un complejo (p,q,r), ϕ_{pqr} el producto de los coeficientes de actividad para un complejo (p,q,r) y β_{pqr} la constante de equilibrio para un complejo (p,q,r). ⁷²

Desde hace varios años se ha impuesto el uso del método del medio iónico en el estudio de equilibrios de disolución, es decir, en lugar de usar agua como disolvente, utilizar una disolución concentrada de una sal inerte, como NaCl 1,0 M y mantener la concentración de las especies reaccionantes, por ejemplo, H^+ , MoO_4^{2-} , H_2C y productos (p,q,r) mucho más baja que la de los iones del medio, es decir, Na^+ 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. ⁷²

Aunque parezca errado, esto es igual de válido como lo tradicional, ya que la única diferencia radica en que se está utilizando una escala de actividades diferente. Similarmente al caso del agua como disolvente, 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 medio iónico en cuestión. Además, se ha demostrado que los coeficientes de actividad permanecen constantes e iguales a la unidad, dentro de los errores experimentales, siempre que las concentraciones de los

reactivos y productos se mantengan a un nivel inferior a un 20% de la concentración de los iones del medio. ⁷³

Cuando se emplea el agua como disolvente, β_{pqr} realmente no se conoce, ya que ϕ varía considerablemente con la fuerza iónica y por lo tanto, su valor se calcula extrapolando la fuerza iónica igual a cero. Al utilizar un medio iónico inerte de concentración elevada, se mantienen las concentraciones de reactivos y complejos mucho más bajas que las de los iones del medio, puesto que ϕ_{pqr} se mantiene constante y por definición igual a uno, es decir se cumple la ecuación [8] ⁴⁸

$$\log \beta_{pqr} = \log \beta^{\circ}_{pqr} \quad [8]$$

En contraste al caso de la escala de actividades del agua, β_{pqr} puede considerarse como la constante termodinámica β°_{pqr} en el medio iónico inerte elegido como disolvente, cumpliéndose [7]. De aquí la gran ventaja de esta escala de actividades del medio iónico sobre la escala tradicional del agua. ⁷⁴

3.2. Medidas de fuerzas electromotrices *emf*(H)

La fuerza electromotriz o *emf* (de sus siglas en inglés) de una fuente, se define como la diferencia de potencial entre sus terminales cuando la resistencia R del circuito conectado a los terminales tiende a infinito (y por tanto la corriente tiende a cero).⁷⁵

La constante de equilibrio de una reacción se puede determinar experimentalmente, el método más adecuado para la determinación de las mismas, es la medida de fuerzas

electromotrices, porque determina por los menos una de las concentraciones de las especies iónicas en el equilibrio con muy buena exactitud y sin suposiciones. ⁷⁶

Los métodos potenciométricos, se basan en la medida del potencial eléctrico (respecto a una referencia) de un electrodo sumergido en la disolución problema, a partir de la cual es posible establecer la concentración de la misma directa o indirectamente. La concentración de los H⁺ en equilibrio h , puede ser determinada empleando una celda como la mostrada en la ecuación [9] donde REF es el electrodo de referencia (KCl 3,0 M / KCl 3,0 M, AgCl / Ag); S es la disolución problema en equilibrio y EV es el electrodo de vidrio. ⁷⁴



A 25°C el potencial de la pila [9], puede ser determinado empleando la ecuación de Nernst [10], donde E_o es el potencial normal y J es una constante relacionada con el potencial de difusión de la unión líquida.⁶⁷ En el caso de que las condiciones de una reacción no sean las que corresponden al estado normal, se puede calcular el potencial de la reacción haciendo uso de [10].⁷⁷

$$E = E_o + J h + 59,16 \log h \quad [10]$$

En disoluciones que contengan solo ácido o base fuerte, se cumple el balance de H⁺ [11], y a $pH < 7$, $h = H$, por lo tanto al sustituir este valor en la ecuación [10], se puede comprobar el funcionamiento de la pila [9], valorando una alícuota de la solución {H} por adiciones sucesivas de la solución {OH} para determinar los parámetros E_o y J de la ecuación [10]. ⁷⁸

$$h = H + K_w h^{-1} \quad [11]$$

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos utilizados

- HCl ampolla 0,100 M, Merck.
- NaOH ampolla 0,100 M, Merck.
- NaCl p.a Merck.
- Ftalato ácido de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) Riedel-de-Haën, Sigma-Aldrich.
- Serina, pa. Merck.
- Treonina, pa. Merck.
- Cloruro de zinc, pa. Merck.
- N_2 libre de CO_2 .
- Agua tridestilada.

Disoluciones

- {H} = (H^+ 0,100 M, NaCl 3,0 M) la disolución de HCl se preparó a partir de una alícuota de una disolución madre, disolviendo en el medio NaCl seco y se aforo a 1,0 L con agua tridestilada. Posteriormente se normalizo frente a la disolución de base {OH}.
- {OH} = (OH^- 0,100 M, NaCl 3,0 M) la disolución se preparó a partir una alícuota de una disolución madre, disolviendo en el medio NaCl seco y se aforo a 1,0 L con agua tridestilada. Posteriormente se normalizo con $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ recristalizado y seco.
- {mi} = disolución de medio iónico 3,0 M se preparó por pesada y disolución de NaCl seco en agua tridestilada y se aforo a 1,0 L.

- Zn(II) = fue empleado por medio de la preparación de una solución de ZnCl_2 0,1 M a partir del producto seco en agua tridestilada, siendo acidificado el medio con HCl 1,0 M y se aforo a 1,0 L.
- La serina y la treonina, fueron empleadas por pesada directa del producto comercial seco.

4.2. Instrumentos de medida utilizados

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

El esquema del montaje del equipo empleado en este trabajo de investigación se presenta en la **figura 5**.



Figura 5. Montaje del equipo empleado en este trabajo.⁷⁸

4.3. 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 °C. El reactor estaba 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 con agitación magnética bajo atmósfera de N₂, libre de CO₂ y O₂, burbujeando el gas a través de una serie de vasos lavadores que contenían disoluciones de V(II) en medio ácido y en presencia de Zn(Hg), HCl 0,1 M, KOH 0,1M y NaCl 3,0M respectivamente, con el fin de eliminar O₂, impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico. Tanto el equipo, como el operador se mantuvieron en un ambiente termostatzado a 25 °C.

Para la determinación de las constantes de acidez de la serina y treonina, los experimentos se llevaron a cabo en dos etapas, en la primera se determinaron los parámetros E_0 y J de la ecuación [10] correspondiente a la pila representada en la ecuación [9], por medio de una titulación con la disolución {OH} de la disolución {H} que estaba contenida en el reactor. En la segunda etapa se pesaron cantidades precisas del aminoácido y se titularon con la disolución {H} o {OH}, para determinar los valores de las constantes de acidez de estos ligandos.

En el estudio del sistema H⁺ - Zn(II)- serina y H⁺ - Zn(II)- treonina, después de culminar la etapa uno y sin remover los electrodos (segunda etapa), se agregó una cantidad pesada del cloruro de zinc y de ligando y seguidamente se tituló con la disolución {H} o {OH}. Se emplearon diferentes relaciones ligando:metal **R**, esto con la finalidad de determinar la estequiometría del sistema (p,q,r) y las constantes de estabilidad β_{pqr} de las especies formadas en este sistema de tres componentes.

4.5. Análisis de los datos

Una de las herramientas fundamentales en la determinación de constantes de formación es el uso de las llamadas funciones de formación, que permiten dar una mejor interpretación a los resultados experimentales. Las funciones θ_C y θ_B por ejemplo, las cuales representan el número medio de moles de protones asociados por mol de ligando y metal respectivamente, mostrada en las ecuaciones [12] y [13], o bien una equivalente a esta Z_C y Z_B que representa el número de protones disociados por mol de ligando o metal, [12], permiten manejar e interpretar la data de medidas de fuerzas electromotrices (*emf*) de una forma más sencilla.^{80,81}

$$\theta_C = \frac{H-h+a}{C} \qquad \theta_B = \frac{H-h+a}{B} \qquad [12]$$

$$Z_C = \frac{h-H-a}{C} \qquad Z_B = \frac{h-H-a}{C} \qquad [13]$$

Donde h y a representan las concentraciones en el equilibrio de H^+ y OH^- y las letras mayúsculas H , C y B las concentraciones totales analíticas de protones, ligando y metal.⁸²

El cálculo de las concentraciones de especies en el equilibrio es la tarea principal "*del análisis de equilibrio*" de reacciones químicas cuyo equilibrio es desconocido; para ello se trata entonces de diseñar experimentos que generen un conjunto de datos, los cuales pueden ser tratados de tal modo, que a través del seguimiento de la concentración en el equilibrio, de uno de los componentes de la reacción, se pueda llegar a deducir las especies principales que conforman el equilibrio, y sus correspondientes constantes de formación. Pero no siempre la obtención de un modelo adecuado de especies que ajuste a los datos experimentales resulta fácil de deducir.^{83,84}

Diferentes programas computacionales, como el LETAGROP,^{83,84} SCOGS,⁸⁴ LEAST,⁸⁵ MINQUAD y SUPERQUAD,⁸⁶ han sido empleados para la determinación de constantes de equilibrio.

Si tenemos por ejemplo el caso de complejos del tipo H_pB_q (hidrólisis de un metal B), en primer lugar, se plantean los correspondientes balances de masa, que en este caso vendrán expresados por las ecuaciones [14] y [15].⁸⁶

$$B = b + \sum \sum q \beta_{pq} h^p b^q \quad [14]$$

$$BZ = H - h = \sum \sum q \beta_{pq} h^p b^q \quad [15]$$

Los valores de β_{pq} pueden ser determinados a partir del conjunto de datos (B, Z, h). Naturalmente no es directo, saber cuáles, son los valores exactos de p y q, de manera de poder establecer la estequiometría correcta del complejo, pero *suposiciones* que van en acuerdo con las características electrónicas y geométricas del metal y el o los ligandos, pueden dar una idea del tipo de coordinación que presentarán las especies, facilitando las *suposiciones correctas*, de los valores (p,q), construyendo así el denominado “*modelo teórico de especies*” que esté en acuerdo con los valores experimentales.⁸⁷

La ecuación [15] también puede expresarse como [16].

$$BZ = H - h - \Delta = \sum \sum q \beta_{pq} h^p b^q \quad [16]$$

El valor de h está relacionado directamente con la ecuación Nernst [10].⁸⁷

Para determinar los valores de los parámetros Eo y J de la ecuación [10], se realiza una titulación ácido – base, los datos obtenidos de esta etapa son analizados empleando el programa LETAGROP,⁸⁴ minimizando la función [17], empleando el método de mínimos cuadrados.

$$U_1 = \sum (h-H)^2 \quad [17]$$

Los mínimos cuadrados, es una técnica de análisis numérico encuadrada dentro de la optimización matemática, en la que, dados un conjunto de pares (o ternas, etc), se intenta encontrar la función que mejor se aproxime a los datos (un "mejor ajuste"), de acuerdo con el criterio de mínimo error cuadrático. El *método de los mínimos cuadrados ordinarios* consiste entonces en hacer mínima la suma de los cuadrados residuales, es decir lo que tenemos que hacer es hallar los estimadores que hagan que esta suma sea lo más pequeña posible.⁸⁶

Ahora bien, si tenemos n conjunto de datos [18], por ejemplo, para un complejo $H_pB_qC_r$.

$$\theta_c(pH, H, B, C)_{ns} \quad [18]$$

Se puede suponer entonces un modelo [19] de especies más probable:

$$(p, q, r, \beta_{pqr})_{ns} \quad [19]$$

cuyos correspondientes valores calculados del modelo [18] vendrá definido por el siguiente conjunto de datos, que por simplicidad lo llamaremos *modelo*, según [20],⁸⁶

$$\theta_c^*(pH, , B, C, (p,q,r, \beta_{pqr}))_{nk} \quad [20]$$

donde n_k representa las n_k constantes β_{pqr} . Los errores sistemáticos en E_o , J y en las concentraciones H , B y C los denominaremos n_{ks} según la expresión [21].

$$U = U ((\beta_{pqr})_{n_k}, (k_s)_{n_{ks}}) \quad [21]$$

Se puede buscar entonces 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 o bien, de las respectivas dispersiones [22], donde n_s , es el n° de experimentos y ($n = n_s \cdot n_p$) el n° de datos en cada uno de ellos, siendo n_p el número de puntos en cada caso. ⁸⁸

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{((n_s \cdot n_p) - n_k)}} \quad [22]$$

La función que se minimiza en este caso viene dada por la ecuación [23].

$$U_2 = \sum (\theta_c - \theta_c^*)^2 \quad [23]$$

También para sistemas de tres o más componentes, desde hace años en el Centro de Equilibrios en Solución, se comenzó a desarrollar el tratamiento $\theta_{\text{fondo}} (\theta_f)$.⁸⁸ El análisis es simple, consiste en separar aquellas contribuciones de reacciones conocidas que ocurren en el sistema las cuales liberan o consumen protones, como son las reacciones ácido-base del ligando y las reacciones de hidrólisis del metal, y de esta manera considerar sólo la parte que es de interés, que son las reacciones de formación de complejos.⁸⁸

El análisis θ_f en particular consiste en substraer del número total de moles de protones liberados $B \cdot \theta$, aquella fracción que corresponda a las reacciones ácido-base del ligando, y la contribución de las reacciones de hidrólisis del metal. En estos casos se ha

modificado apropiadamente el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP⁸⁴ y (LETAGROP/FONDO)⁸⁸ a fin de analizar las funciones [24, 25].

$$U_3 = \sum (\theta_{Bf} - \theta_{Bf}^*)^2 \quad [24]$$

$$U_4 = \sum (\theta_{Cf} - \theta_{Cf}^*)^2 \quad [25]$$

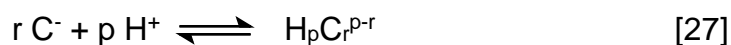
También es posible minimizar el potencial medido a través de $emf(H)$. En este caso la función que se trata, viene dada por la ecuación [26].⁸⁸

$$U_5 = \sum (E - E^*)^2 \quad [26]$$

5. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1. Sistema H^+ - serina (HC)

Los datos del sistema H^+ - serina fueron tratados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP,⁸⁴ minimizando la función $\theta_c(pH)$, según el nivel de reacciones [27].



En la **figura 6** se indican los valores de $\theta_c(pH)$, donde los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo, fue construida suponiendo las especies y sus respectivas constantes de protonación, resumidas en la **tabla 8**, se observa un buen ajuste entre el modelo de especies propuesto y los datos experimentales.

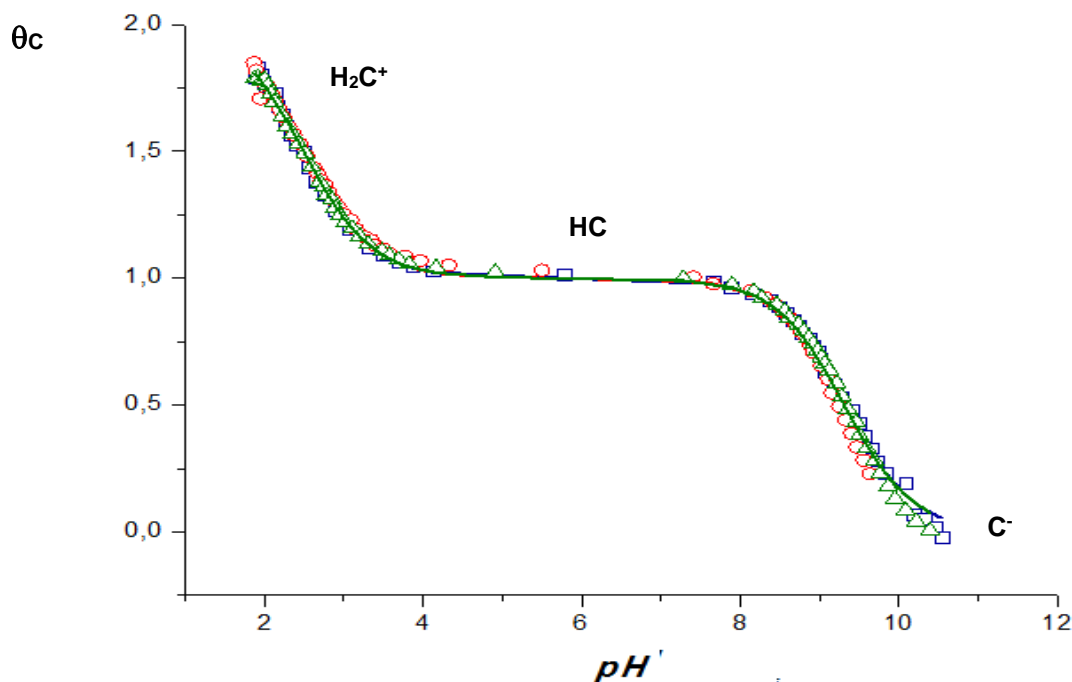


Figura 6. Curva $\theta_c(pH)$, para el sistema H^+ - serina en NaCl 3,0 M, a 25 °C, obtenida mediante medidas de $emf(H)$.

De la figura anterior podemos observar que en el intervalo $2 \leq pH \leq 4$ y $\theta_c = 1,5$ existe la especie protonada H_2C^+ , el cual es capaz de perder sucesivamente dos protones hasta formar la especie neutra HC y posteriormente el ion C^- .

Se observa una inflexión es bastante marcada para valores de $\theta_c \sim 1$ donde predomina la especie neutra HC. Finalmente la formación del ion C^- ocurre para valores de $\theta_c \sim 0$.

Tabla 8. Constantes de protonación, en términos de $\log \beta_{por}$ y valores calculados de pK_a , para el sistema H^+ -serina obtenidas en NaCl 3,0 M, a 25 °C, mediante medidas de $emf(H)$.

Reacciones	$\log \beta_{por} (3\sigma)$	$pK_a(3\sigma)$
$C^- + H^+ \rightleftharpoons HC$	9,31(1)	2,50(2)
$C^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2C^+$	11,81(2)	9,31(1)
$\sigma(\theta_c)$	0,027	

A partir de las constantes de protonación dadas en la tabla anterior, se construyó el correspondiente diagrama de distribución de especies para este sistema, **figura 7**.

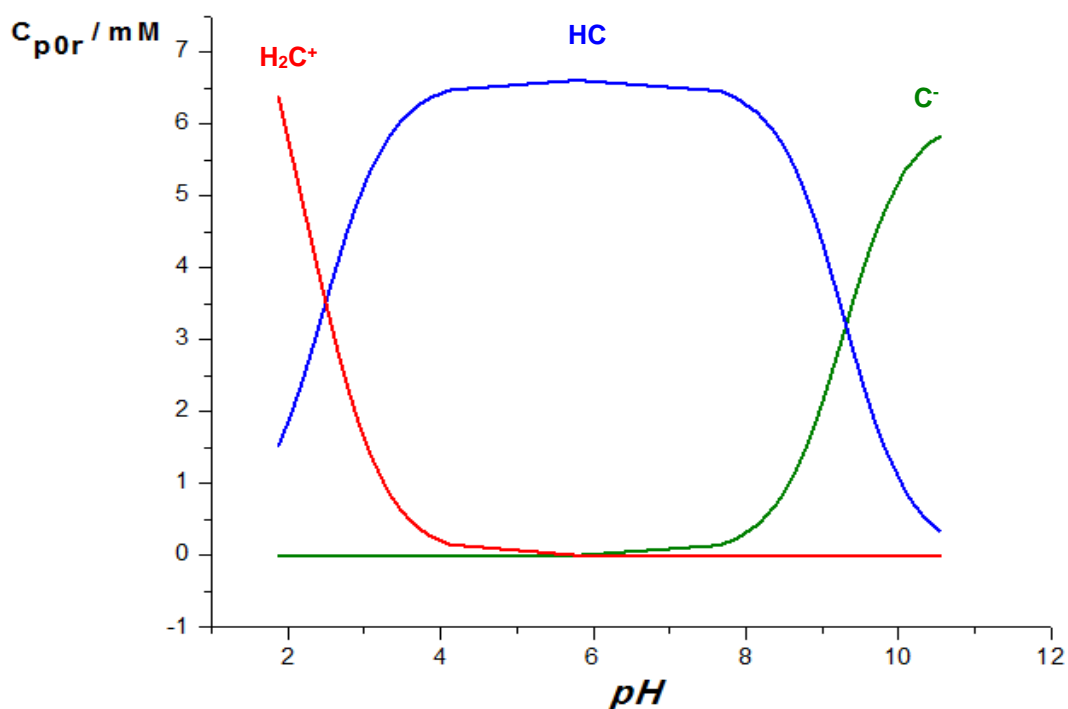


Figura 7. Diagrama de distribución de las especies del sistema H^+ -serina, (NaCl 3,0 M, a 25 °C, $emf(H)$).

Como se observa en la figura anterior, en el intervalo $2 \leq pH \leq 2,5$ la especie más abundante es la protonada H_2C^+ , mientras que para la zona $2,5 \leq pH \leq 9,5$ predomina el HC, mientras que en el intervalo $9,5 \leq pH \leq 10,5$ prevalece la especie C^- . Las intersecciones de las curvas representan los valores de pK_a mostrados en la **tabla 8**.

En la **tabla 9** se reúnen a modo comparativo los valores de los pK_a obtenidos en este trabajo con los reportados en la bibliografía en en NaCl 3,0 M a 25 °C, empleando medidas de $emf(H)$.

Tabla 9. Valores comparativos de los valores de pK_a de la serina obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía.

Condiciones	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
NaCl 3,00 M, 25 °C	2,45*	11,95*	44
NaCl 3,00 M, 25 °C	2,50	9,31	Este trabajo

*Los errores en los valores de pK_a no fueron reportados

De la tabla anterior se observa que el pK_{a1} obtenido para la serina es similar al reportado en la literatura, sin embargo, el pK_{a2} difiere considerablemente.

5.2 Sistema H⁺-Zn(II)-serina

Los datos del sistema H⁺-Zn(II)-serina fueron analizados empleando los programas LETAGROP⁸⁴ y LETAGROP/FONDO⁸⁸ según el esquema de reacción general [28]. Fueron analizadas las funciones $\theta_C(pH)$, $\theta_{Ci}(pH)$, $\theta_B(pH)$ y $\theta_{Bi}(pH)$, los valores de las constantes de formación de los complejos formados, para las relaciones ligando:metal $R = 1, 2$ y 4 , en términos de $\log \beta_{pqr}$, se muestran en la **tabla 10**. El modelo que mejor ajusto a los datos experimentales fue: $[ZnC]^+$, ZnC_2 , $[ZnC_3]^-$, $[HZnC]^{2+}$, $[HZnC_2]^+$ y $(OH)ZnC$.

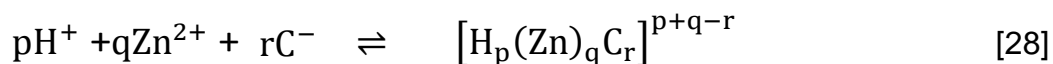


Tabla 10. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ para el sistema H^+ -Zn(II)-serina, en NaCl 3,0 M a 25 °C.

Especies	p q r	θ_c $\log \beta_{pqr}$	θ_B $\log \beta_{pqr}$	θ_{BF} $\log \beta_{pqr}$	θ_{cf} $\log \beta_{pqr}$
$[ZnC]^+$	0 1 1	3,63(4)	max = 3,4	0	max = 5
ZnC_2	0 1 2	7,93(7)	6,2 (max =7,5)	0	0
$[ZnC_3]^-$	0 1 3	11,53(1)	12,21(6)	14,6 (max =18,3)	0
$[HZnC]^{2+}$	1 1 1	11,00(4)	10,82(7)	10,9(1)	10,8(3)
$[HZnC_2]^+$	1 1 2	15,43(8)	15,80(5)	0	0
$(OH)ZnC$	(-1 1 1)	-4,7(3)	-4,0(2)	0	0
$\sigma(\theta)$		0,021	0,053	0,48	0,52

La tabla anterior muestra que solo se obtuvieron las constantes de formación de los complejos $[ZnC]^+$, ZnC_2 , $[ZnC_3]$, $[HZnC]^{2+}$, $[HZnC_2]^+$ y $(OH)ZnC$, con las funciones $\theta_c(pH)$ y $\theta_B(pH)$. Las funciones $\theta_{BF}(pH)$ y $\theta_{cf}(pH)$ solo se logró ajustar la constante del complejo $[HZnC]^{2+}$. Debido a estos resultados, solo se presentarán las gráficas de las funciones $\theta_c(pH)$ y $\theta_B(pH)$, **figuras 8 y 9**. Se observa además que la función que dio la menor dispersión $\sigma(\theta)$, fue $\theta_c(pH)$. Las constantes obtenidas son bastante parecidas.

Las **figuras 8 y 9** muestran los resultados expresados de las funciones $\theta_c(pH)$ y $\theta_B(pH)$, donde los puntos representan los valores experimentales y la curva de trazo continuo fueron construidas empleando el modelo de especies y las constantes dadas en la **tabla 10**.

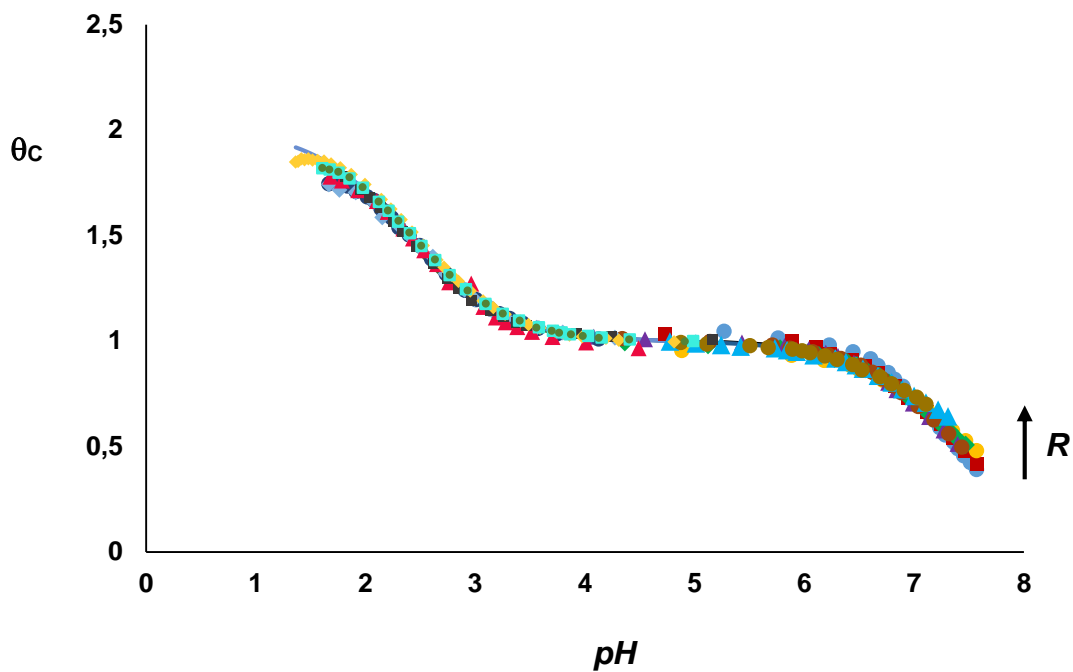


Figura 8. Datos $\theta_c(pH)$ del sistema H^+ -Zn(II)-serina (NaCl 3,0 M, 25 °C) $R = 1, 2$ y 4.

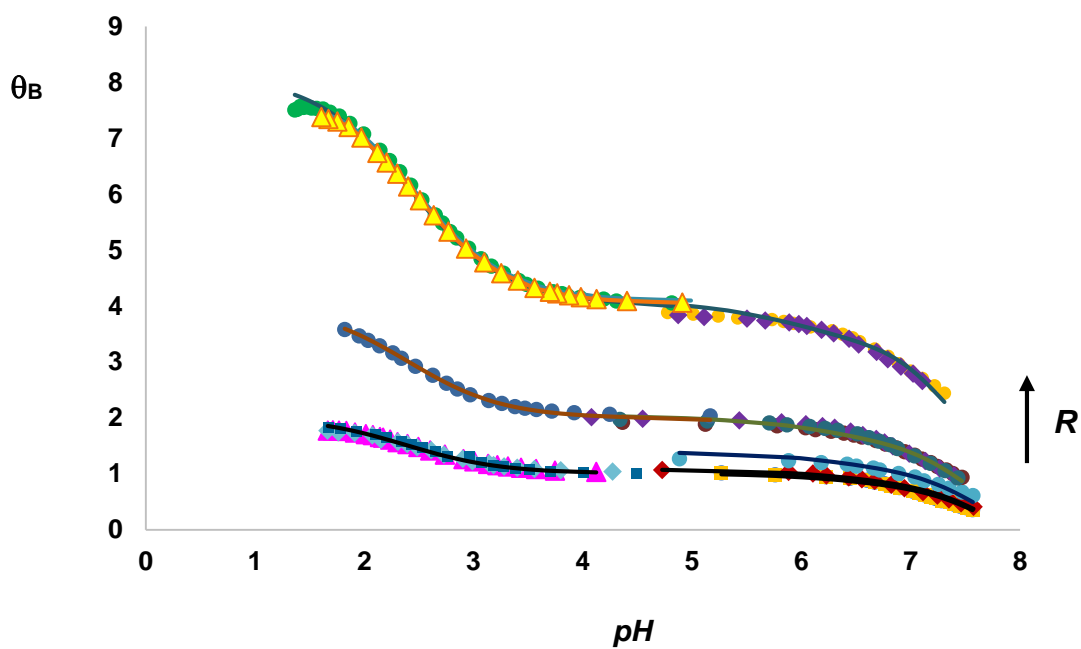


Figura 9. Datos $\theta_B(pH)$ del sistema H^+ -Zn(II)-serina (NaCl 3,0 M, 25 °C) $R = 1, 2$ y 4.

En la **figura 8**, se puede apreciar el buen ajuste de los datos experimentales (puntos) con el modelo propuesto (línea de trazo continuo). Para las diferentes relaciones R empleadas todas las curvas se superponen, lo que sugiere que la formación de los complejos de este sistema se hace independiente de la cantidad de ligando empleada.

En el caso de la **figura 9**, las curvas se separan a medida que aumenta la relación R , en este caso la formación de las especies si depende de la cantidad de metal presente.

A partir del modelo y los valores de las constantes dadas en la **tabla 10** fueron contruidos los correspondientes diagramas de distribución de especies, **figuras 10, 11 y 12** para las relaciones $R = 1, 2, 4$.

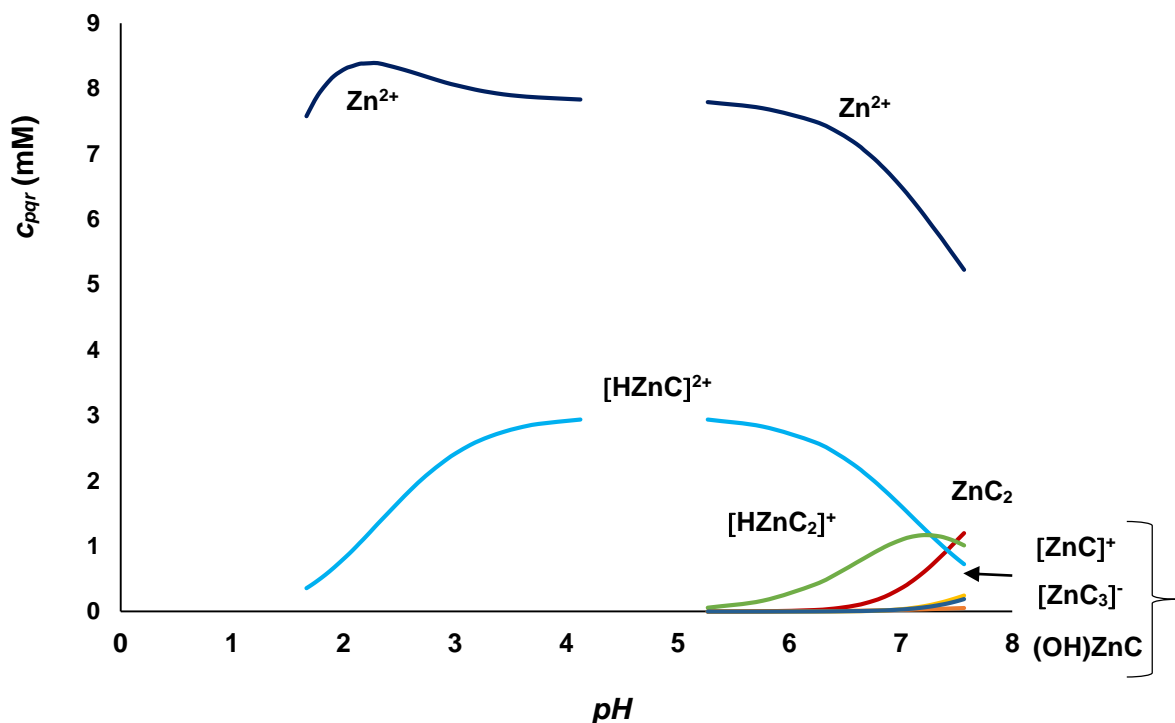


Figura 10. Diagrama de distribución de especies del sistema H⁺-Zn(II)-serina para la relación $R = 1$.

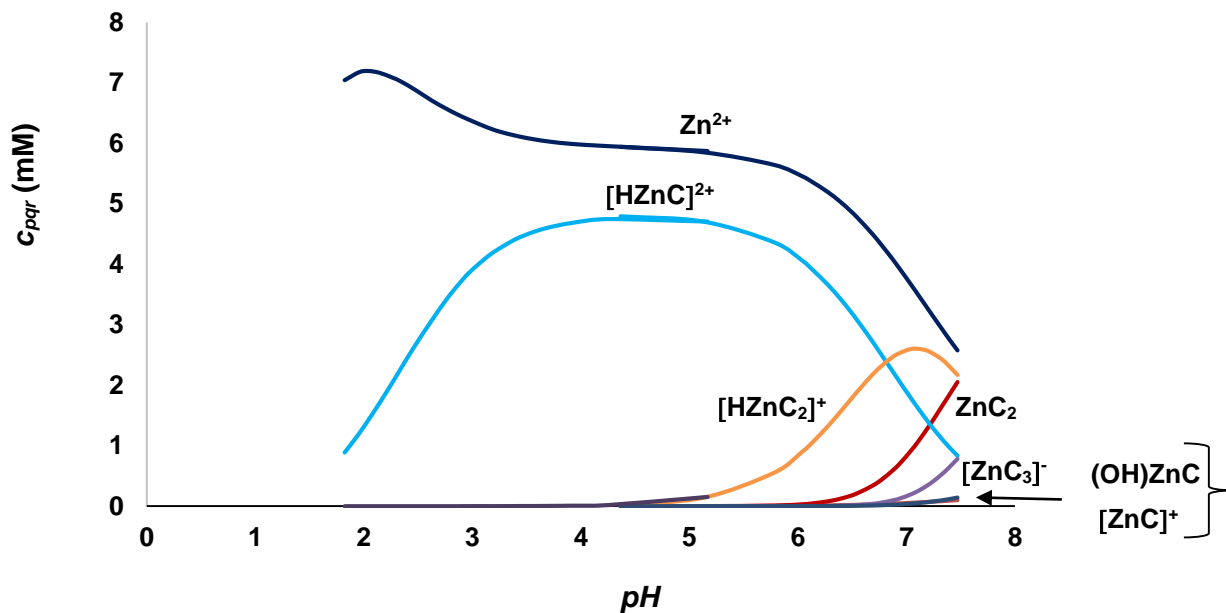


Figura 11. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Zn(II)-serina para la relación $R = 2$.

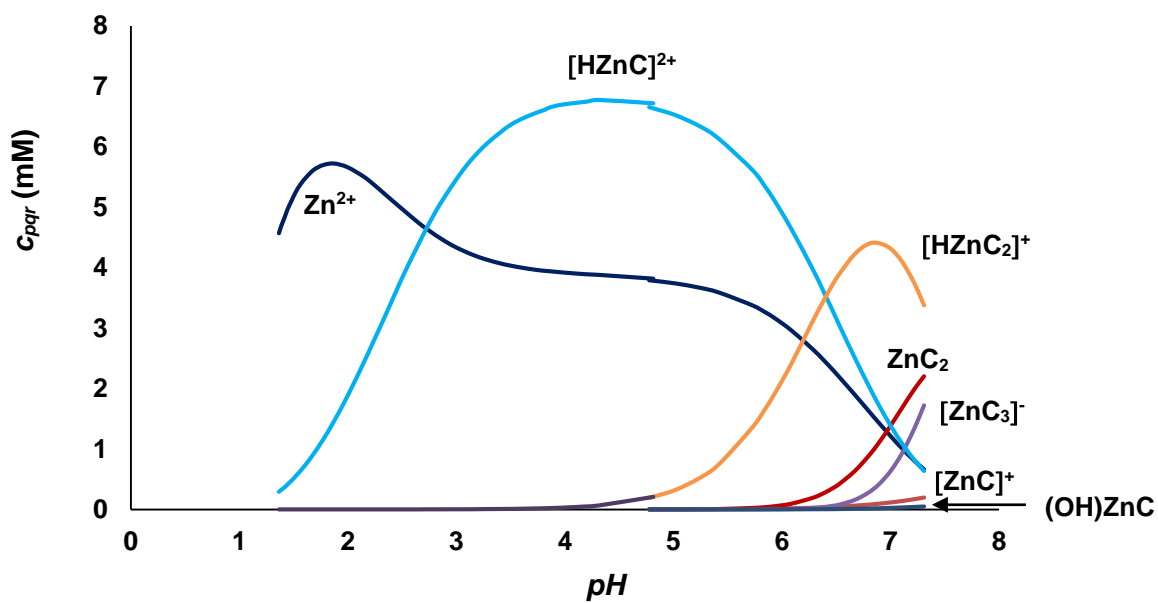


Figura 12. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Zn(II)-serina para la relación $R = 4$.

Se observa en la **figura 10**, que corresponde al diagrama de distribución de especies para la relación $R = 1$, que la curva correspondiente al metal libre se corta, esto es debido que se hizo un grupo de experimentos valorando con ácido y otro con base. La concentración de metal libre es siempre mayor que al resto de los complejos formados. La especie mayoritaria es la ácida $[\text{HZnC}]^{2+}$, que predomina en el intervalo $1,5 \leq \text{pH} \leq 7,5$; éste complejo aumenta su concentración al aumentar la relación R , tal y como se observa en las **figuras 11 y 12**. El resto de los complejos se encuentran en menor proporción y se forman a $\text{pH} \geq 6$.

En las **figuras 11 y 12** se observa un incremento importante de los complejos $[\text{HZnC}]^{2+}$, ZnC_2 , $[\text{ZnC}_3]$, $[\text{HZnC}_2]^+$ al aumentar la relación R . Finalmente, la cantidad de la hidroxoespecie $(\text{OH})\text{ZnC}$ presente es muy baja y se forma a $\text{pH} \geq 6,5$.

A modo comparativo, la **tabla 11** reúne los modelos de especies y sus correspondientes constantes de formación, reportadas en la bibliografía y las encontradas en este trabajo.

Tabla 11. Tabla comparativa de los modelos de especies y sus correspondientes constantes de formación, reportadas en la bibliografía y las encontradas en este trabajo.

Especies	p q r	log β_{pqr} (NaCl 3,0 M, 25 °C)	log β_{pqr} (NaCl 0,15 M, 37 °C)	log β_{pqr} (NaCl 0,15 M, 37°C)
$[\text{ZnC}]^+$	0 1 1	3,63(4)	-	4,62
ZnC_2	0 1 2	7,93(7)	-	-
$[\text{ZnC}_3]^-$	0 1 3	11,53(1)	-	-
$[\text{HZnC}]^{2+}$	1 1 1	11,00(4)	10,13	-
$[\text{HZnC}_2]^+$	1 1 2	15,43(8)	-	-
$(\text{OH})\text{ZnC}$	(-1 1 1)	-4,7(3)	-2,93	-
$[\text{Zn}_2\text{C}_2]^{2+}$	0 2 2	-	-	8,48
Referencia		Este trabajo	51	65

De la tabla anterior se observa coincidencia en dos especies el complejo $[\text{HZnC}]^{2+}$ y la hidroxoespecie $(\text{OH})\text{ZnC}$; la constante de formación de la primera es parecida a la encontrada en este trabajo, mientras que para el hidroxocomplejo las constantes son diferentes.

En la **figura 13** se muestra las posibles estructuras de los complejos formados en este sistema

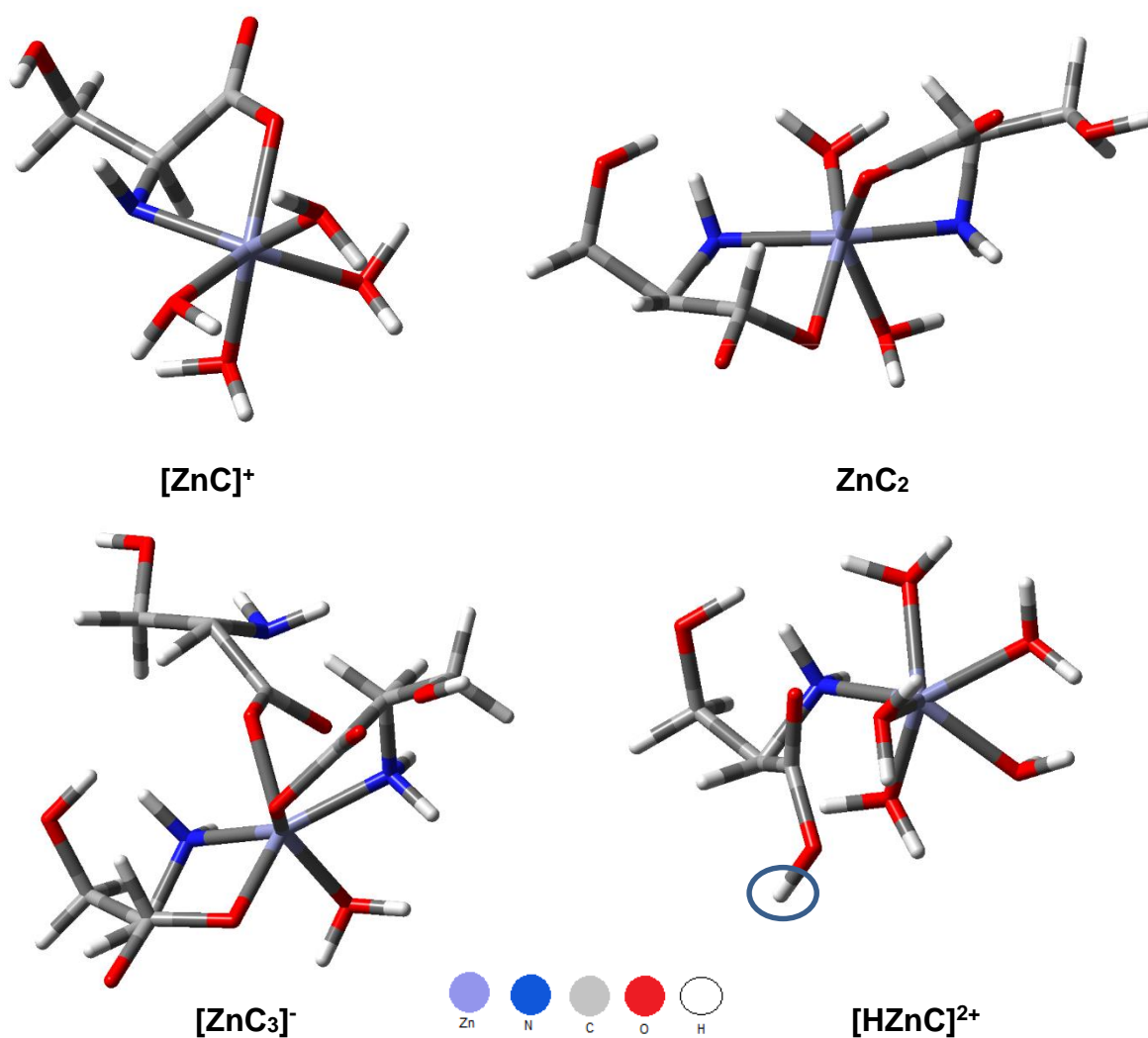


Figura 13. Posibles estructuras de los complejos formados, sistema H^+ -Zn(II)-serina.

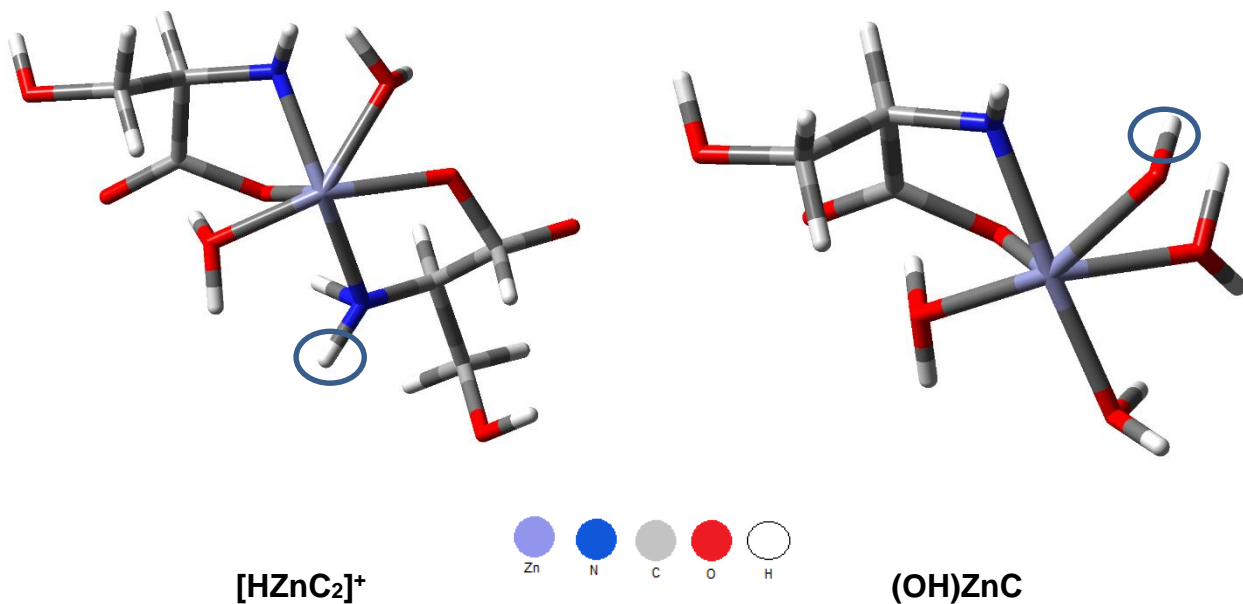


Figura 13. Continuación... Posibles estructuras de los complejos formados, sistema H^+ - $\text{Zn}(\text{II})$ -serina.

De las estructuras propuestas en la **figura 13**, para el complejo $[\text{ZnC}]^+$ la serina se enlaza al Zn en forma bidentada, formando un anillo quelato de 5 miembros. Para el caso de complejo con dos ligandos ZnC_2 , se propone la formación de 2 anillos de 5 miembros. En el caso de 3 ligandos enlazados, $[\text{ZnC}_3]^-$, se propone a dos serinas enlazadas de forma bidentada y la siguiente de forma monodentada. Para el complejo ácido $[\text{HZnC}]^{2+}$ se propone que la serina se enlaza al Zn por el par de electrones libres del átomo de nitrógeno y por el oxígeno del carboxilato, formado un anillo de cinco miembros, el protón se encuentra sobre el átomo de nitrógeno. El complejo ácido, con dos serinas, $[\text{HZnC}_2]^+$, se propone a una serina actúa en forma bidentada y el protón se encuentra sobre el nitrógeno de una de las moléculas de serina. Finalmente, en la hidroxoespecie $(\text{OH})\text{ZnC}$, se propone la pérdida de un protón de una de las moléculas de agua enlazadas al átomo de Zn.

5.3. Sistema H⁺- treonina (HC)

De manera similar al caso de la serina, los datos del sistema H⁺ - treonina fueron tratados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP,⁸⁴ minimizando la función $\theta_c(pH)$, según el nivel de reacciones [27].

En la **figura 14** se indican los valores de $\theta_c(pH)$, donde los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo, fue construida suponiendo las especies y sus respectivas constantes de protonación, resumidas en la **tabla 12**, se observa un buen ajuste entre el modelo de especies propuesto y los datos experimentales.

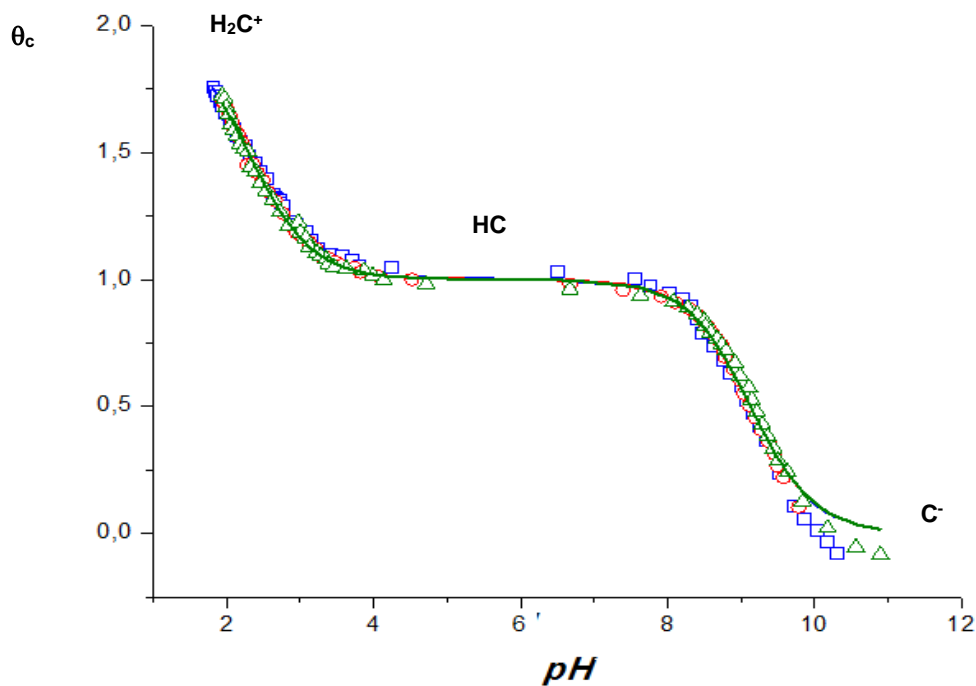


Figura 14. Curva $\theta_c(pH)$, para el sistema H⁺ - treonina en NaCl 3,0 M, a 25 °C, obtenida mediante medidas de $emf(H)$.

De la figura anterior podemos observar que en el intervalo $2 \leq pH \leq 4$ y $\theta_c = 1,5$ existe la especie protonada H_2C^+ , el cual es capaz de perder sucesivamente dos protones hasta formar la especie neutra HC y posteriormente el ion C^- .

Se observa una inflexión es bastante marcada para valores de $\theta_c \sim 1$ donde predomina la especie neutra HC. Finalmente la formación del ion C^- ocurre para valores de $\theta_c \sim 0$.

Tabla 12. Constantes de protonación, en términos de $\log \beta_{por}$ y valores calculados de pK_a , para el sistema H^+ -treonina obtenidas en NaCl 3,0 M, a 25 °C, mediante medidas de $emf(H)$.

Reacciones	$\log \beta_{por} (3\sigma)$	$pK_a(3\sigma)$
$C^- + H^+ \rightleftharpoons HC$	9,13(2)	2,29(1)
$C^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2C^+$	11,42(2)	9,13(1)
$\sigma(\theta_c)$	0,032	

A partir de las constantes de protonación dadas en la tabla anterior, se construyó el correspondiente diagrama de distribución de especies para este sistema, **figura 15**.

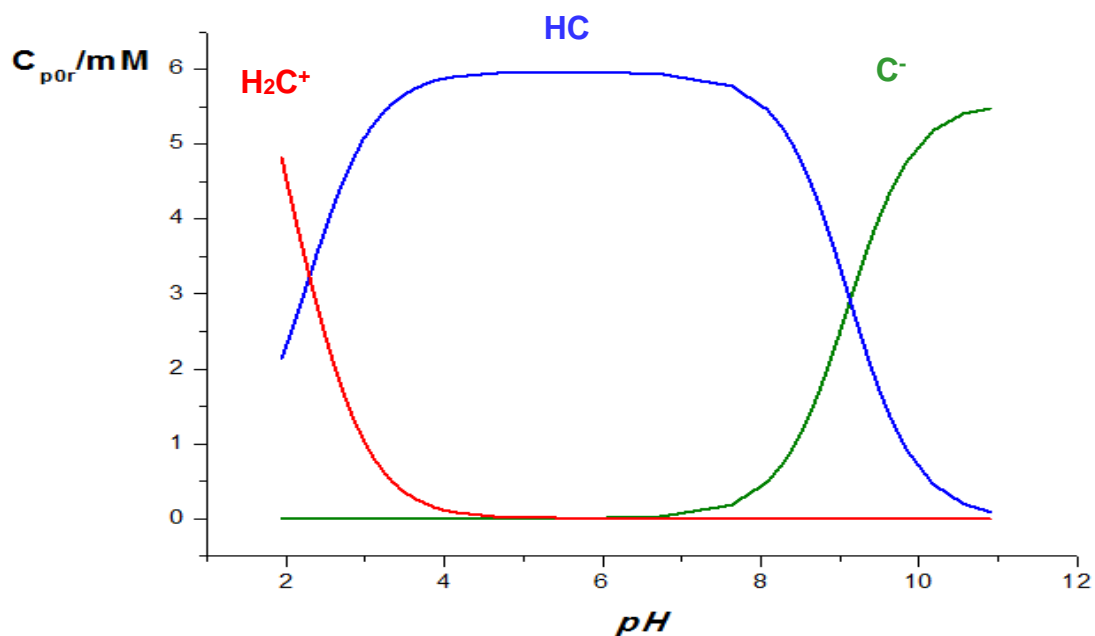


Figura 15. Diagrama de distribución de las especies del sistema H⁺-treonina, (NaCl 3,0 M, a 25 °C, *emf*(H)).

De manera similar al sistema H⁺-serina, el diagrama de distribución de especie de la treonina es similar. En el intervalo $2 \leq pH \leq 2,5$ la especie más abundante es la protonada H₂C⁺, mientras que para la zona $2,5 \leq pH \leq 9$ predomina el HC, mientras que en el intervalo $9 \leq pH \leq 11$ prevalece la especie C⁻. Las intersecciones de las curvas representan los valores de pK_a mostrados en la **tabla 12**.

En la **tabla 13** se reúnen a modo comparativo los valores de los pK_a obtenidos en este trabajo con los reportados en la bibliografía en en NaCl 3,0 M a 25 °C, empleando medidas de *emf*(H).

Tabla 13. Valores comparativos de los valores de pK_a de la treonina obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía.

Condiciones mi / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
NaCl 0,15 M / 37°C	2,21*	8,42*	51
NaCl 0,15 M / 20°C	1,45*	9,08*	45
NaCl 0,25 M / 25°C	2,17*	8,92*	56
NaCl 1,0 M / 25 °C	2,24(3)	8,97(1)	48
NaCl 3,0 M, 25 °C	2,29(3)	9,13(2)	Este trabajo

*Los errores en los valores de pK_a no fueron reportados

De la tabla anterior se observa que los valores de pK_a obtenidos en este trabajo se encuentran en un mismo orden de magnitud que los reportados por los demás autores, en las diferentes escalas de actividades.

5.4. Sistema H^+ -Zn(II)-treonina

De forma similar al caso del sistema H^+ -Zn(II)-serina, los datos del sistema H^+ -Zn(II)-treonina fueron tratados de la misma forma, minimizando las funciones $\theta_C(pH)$, $\theta_{Cf}(pH)$, $\theta_B(pH)$ y $\theta_{Bf}(pH)$. El modelo que mejor ajusto a los datos experimentales fue: $[ZnC]^+$, ZnC_2 , $[ZnC_3]^-$, $[HZnC]^{2+}$, $[HZnC_2]^+$, $[H_2ZnC_2]^{2+}$ y $(OH)ZnC$. La **tabla 14** resume la especiación y sus correspondientes constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$. Fueron empleadas las relaciones $R = 1, 2$ y 4 .

Tabla 14. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ para el sistema H^+ -Zn(II)-treonina, en NaCl 3,0 M a 25 °C.

		θ_c	θ_{cf}	θ_B	θ_{BF}
$[ZnC]^+$	0 1 1	3,67(9)	max = 3,9	3,80(12)	2,9 (max = 4,6)
ZnC_2	0 1 2	8,01(4)	8,65(8)	0	9,0 (max = 9,3)
$[ZnC_3]^-$	0 1 3	0	12,75(16)	12,60(23)	0
$[HZnC]^{2+}$	1 1 1	10,30(8)	10,30(3)	10,02(18)	9,25(38)
$[HZnC_2]^+$	1 1 2	15,57(16)	16,11(6)	16,26(36)	16,75(16)
$[H_2ZnC_2]^{2+}$	2 1 2	13,34(5)	12,52(3)	13,25(6)	12,30(32)
$(OH)ZnC$	(-1 1 1)	max = -4,5	(-3,8 (max = -3,5))	(-3,40(8))	(-3,9(max = -2,9))
	$\sigma(\theta)$	0,018	0,055	0,072	0,46

De la tabla anterior se observa que de las funciones analizadas, $\theta_c(pH)$ es la que mostro la menor dispersión. Las constantes obtenidas para todos los complejos, en todas las funciones analizadas son bastante parecidas, entre sí; algunas constantes no pudieron ser bien ajustadas y se presentan como un valor máximo o en un intervalo.

Las **figuras 16** a la **19** muestran los resultados expresados de todas las funciones evaluadas, los puntos representan los valores experimentales y la curva de trazo continuo fueron construidas empleando el modelo de especies y las constantes dadas en la **tabla 14**.

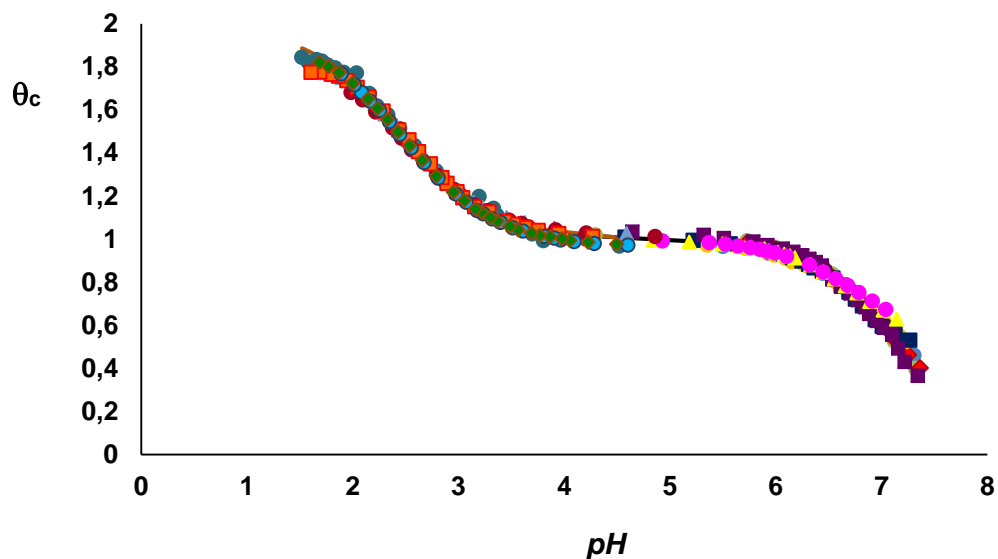


Figura 16. Datos $\theta_c(pH)$ del sistema H^+ -Zn(II)-treonina (NaCl 3,0 M, 25 °C) $R = 1, 2$ y 4 .

En la **figura 16**, se puede apreciar el buen ajuste entre los datos experimentales y el modelo de especie propuesto, para las diferentes relaciones ligando- metal estudiadas. Todas las curvas se superponen, lo que indica que la formación de los complejos se hace independiente de la cantidad de ligando presente.

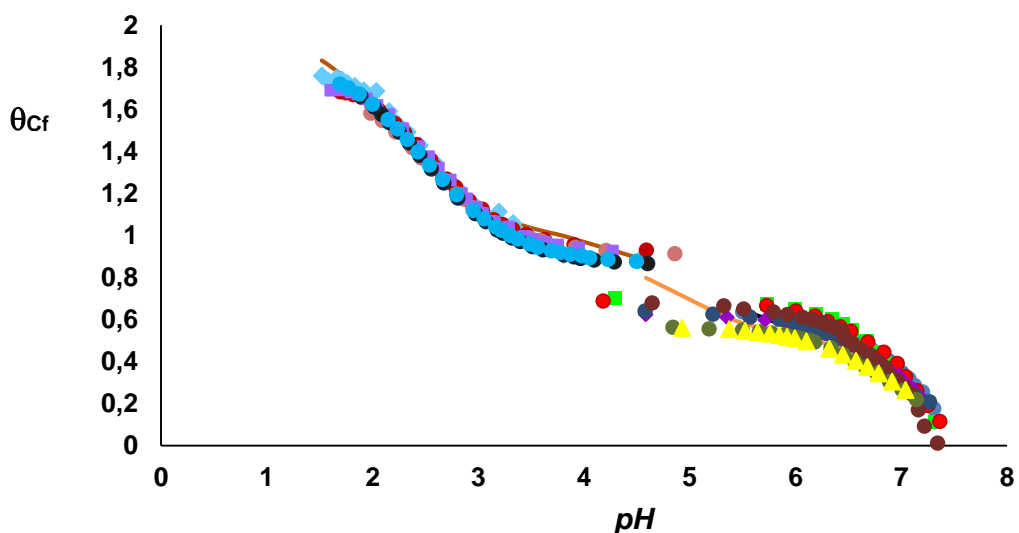


Figura 17. Datos $\theta_{cf}(pH)$ del sistema H^+ -Zn(II)-treonina (NaCl 3,0 M, 25 °C) $R = 1, 2$ y 4 .

En la **figura 17**, se observa superposición de las curvas para todas las relaciones R empleadas y en toda la región de pH .

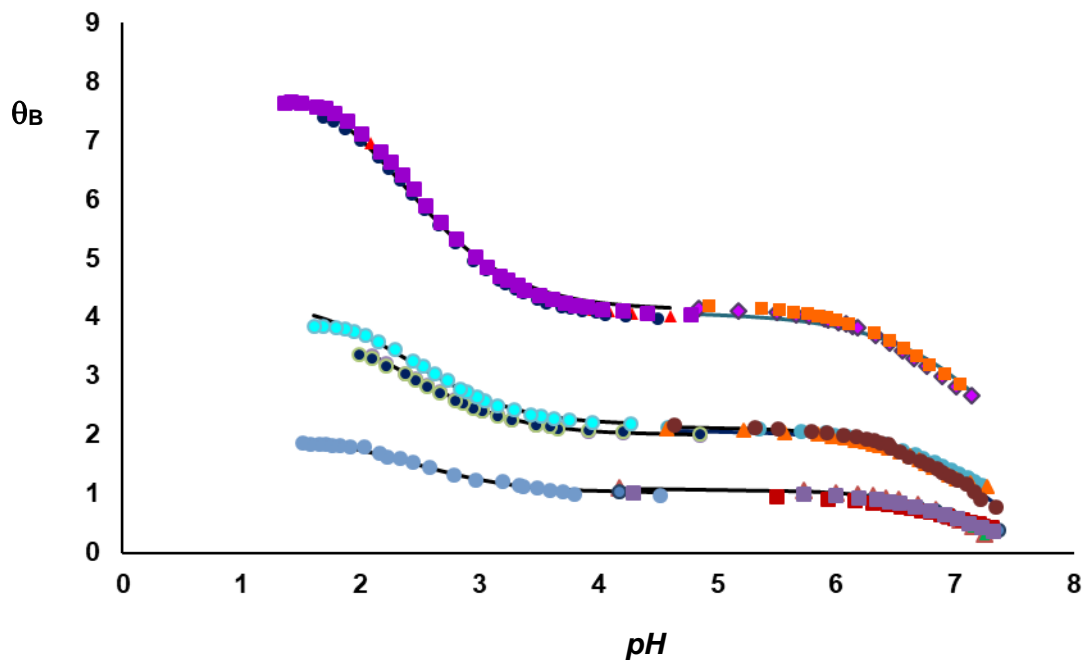


Figura 18. Datos $\theta_B(pH)$ del sistema H^+ -Zn(II)-treonina (NaCl 3,0 M, 25 °C) $R = 1, 2$ y 4 .

Para el caso de la función $\theta_B(pH)$, **figura 18**, el comportamiento es similar al encontrado con el sistema H^+ -Zn(II)-serina. Se observa un buen ajuste de los datos con el modelo propuesto para las diferentes relaciones R empleadas. Las curvas se separan marcadamente al aumentar la relación R .

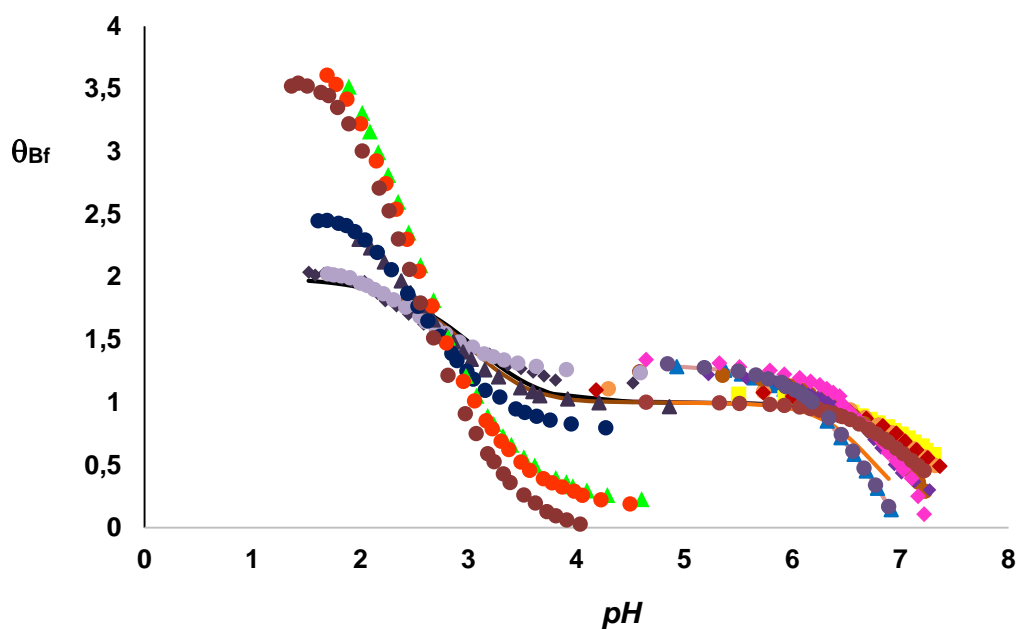


Figura 19. Datos $\theta_{Br}(pH)$ del sistema H^+ -Zn(II)-treonina (NaCl 3,0 M, 25 °C) $R = 1, 2$ y 4 .

En la **figura 19** se muestran los resultados del análisis de los datos de la función $\theta_{Br}(pH)$, donde se observa que las curvas se separan a pH ácidos y tienden a unirse a pH cercanos a la neutralidad. Se observa bastante dispersión.

A partir de los valores de las constantes dadas en la **tabla 14** fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies, **figuras 20, 21 y 22** para las relaciones $R = 1, 2$ y 4 .

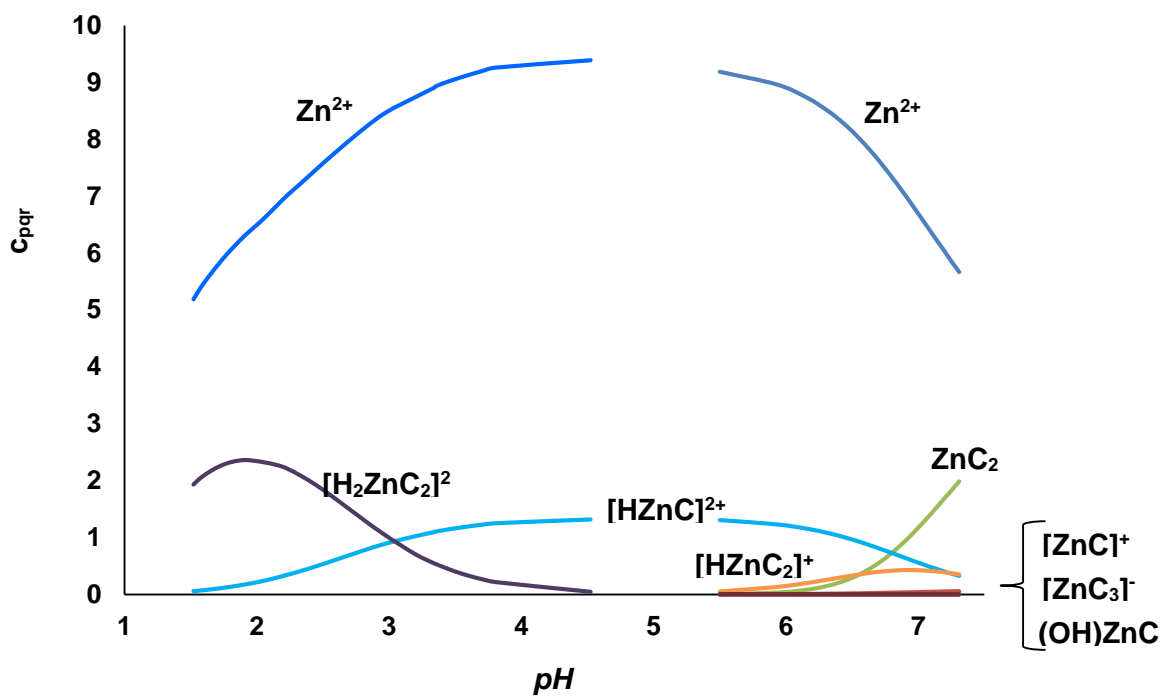


Figura 20. Diagrama de distribución de especies del sistema H⁺-Zn(II)-treonina para $R=1$.

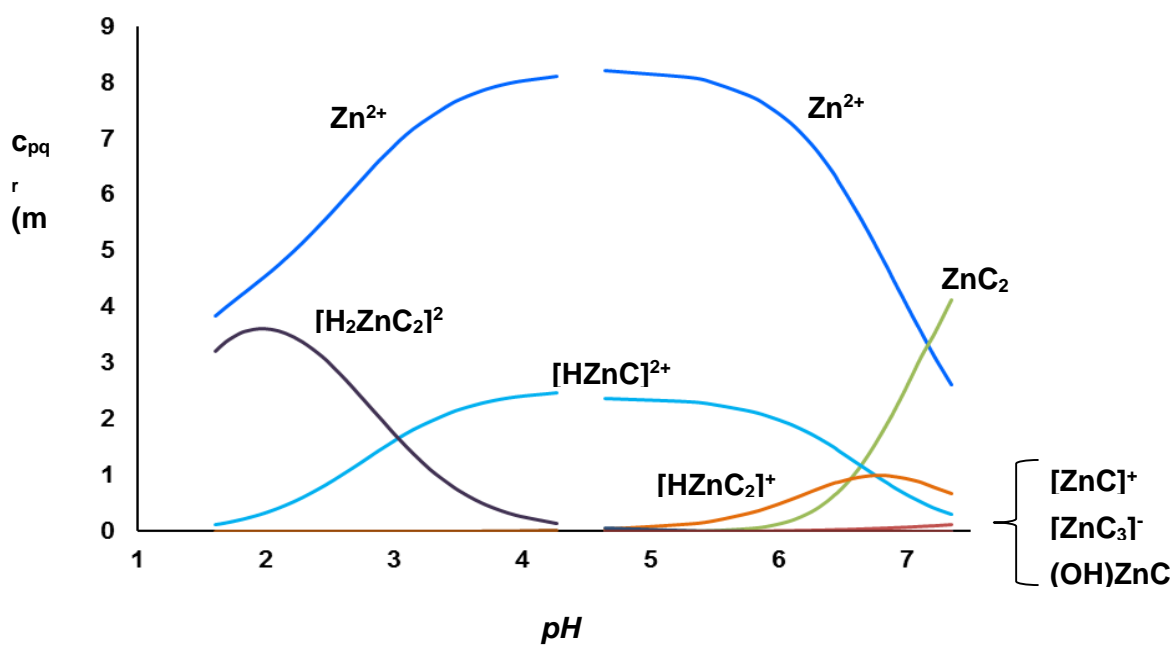


Figura 21. Diagrama de distribución de especies del sistema H⁺-Zn(II)-treonina para $R=2$.

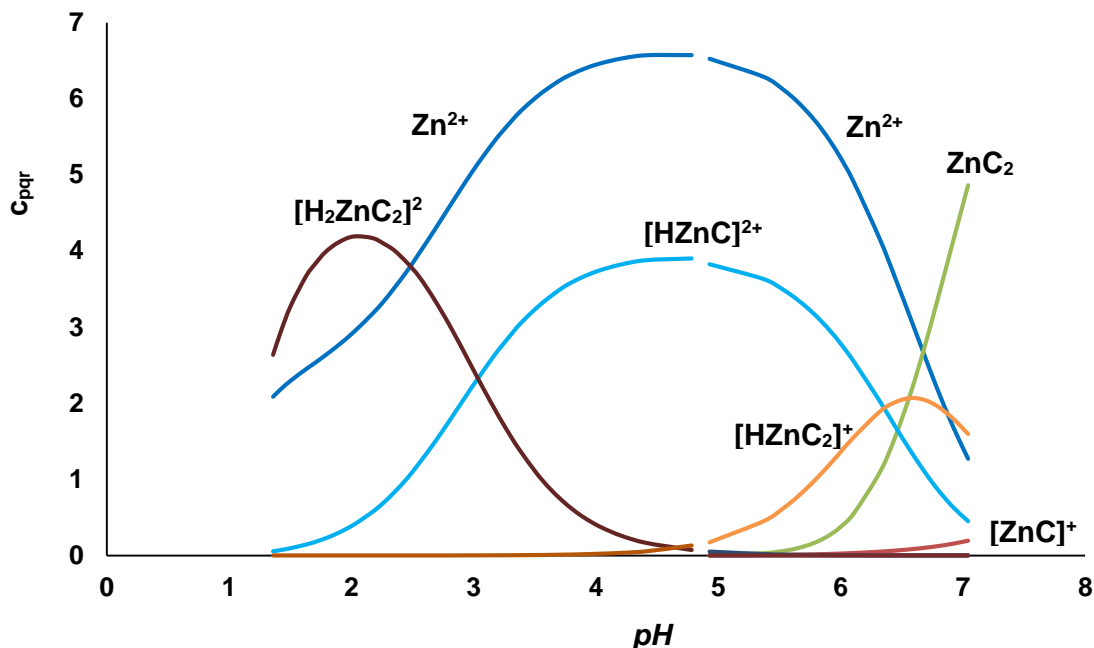


Figura 22. Diagrama de distribución de especies del sistema H⁺-Zn(II)-treonina para $R=4$.

En el diagrama de distribución de especies para la relación $R = 1$, mostrado en la **figura 20**, se observa una gran cantidad de metal libre en todo el intervalo de pH empleado. Los complejos mayoritarios que se forman en esta relación son: $[H_2ZnC_2]^{2+}$ y el ZnC_2 el primero predomina en el intervalo $1,5 \leq pH \leq 4$ y el segundo entre pH 6 y 7. El complejo $[HZnC]^{2+}$ es menos abundante y se forma en el intervalo $2 \leq pH \leq 7$, el resto de las especies están en muy pequeña cantidad. Al aumentar la relación R (**figuras 21 y 22**) hay un incremento importante en la concentración de la mayoría de los complejos.

En todas las relaciones estudiadas, se observa una gran cantidad de metal libre.

A modo comparativo, la **tabla 15** reúne los modelos de especies y sus correspondientes constantes de formación, reportadas en la bibliografía y las encontradas en este trabajo.

Tabla 15. Tabla comparativa de los modelos de especies y sus correspondientes constantes de formación, reportadas en la bibliografía y las encontradas en este trabajo.

Especies	p q r	$\log \beta_{pqr}$	
		(NaCl 3,0 M, 25 °C)	(NaCl 0,15 M, 37°C)
[ZnC] ⁺	0 1 1	3,67(9)	4,62
ZnC ₂	0 1 2	8,01(7)	8,68
[Zn ₂ C ₂] ²⁺	0 2 2	-	-
[HZnC] ²⁺	1 1 1	10,30(8)	-
[HZnC ₂] ⁺	1 1 2	15,57(6)	-
[H ₂ ZnC ₂] ²⁺	2 1 2	13,34(56)	-
(OH)ZnC	(-1 1 1)	max = -4,5	-
Referencia		Este trabajo	65

Como se observa en la tabla anterior, hay coincidencia entre dos de las especies encontradas en este trabajo en NaCl y su constante es ligeramente menor a 25 °C.

En la **tabla 16** se muestra a modo comparativo la especiación de los dos sistemas estudiados.

Tabla 16. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ para el sistema H⁺-Zn(II)-serina y H⁺-Zn(II)-treonina, en NaCl 3,0 M a 25 °C.

Especies	H ⁺ - Zn(II) - ser		H ⁺ - Zn(II) - treo	
	θ_c	θ_B	θ_c	θ_B
	$\log \beta_{pqr}$	$\log \beta_{pqr}$	$\log \beta_{pqr}$	$\log \beta_{pqr}$
[ZnC] ⁺	3,63(4)	max = 3,4	3,67(9)	3,80(12)
ZnC ₂	7,93(7)	6,2 (max =7,5)	8,01(4)	0
[ZnC ₃] ⁻	11,53(1)	12,21(6)	0	12,60(23)
[HZnC] ²⁺	11,00(4)	10,82(7)	10,30(8)	10,02(18)
[HZnC ₂] ⁺	15,43(8)	15,80(5)	15,57(16)	16,26(36)
(OH)ZnC	-4,7(3)	-4,0(2)	max = -4,5	(-3,40(8))
[H ₂ ZnC ₂] ²⁺	-	-	13,34(5)	13,25(6)
$\sigma(\theta)$	0,021	0,053	0,018	0,055

Podemos ver, que la especiación de ambos sistemas, son muy similares, como era de esperarse, ya que las estructuras de ambos ligandos tan solo difieren en la presencia de un grupo metilo adicional, presente en el carbono que contiene el grupo OH.

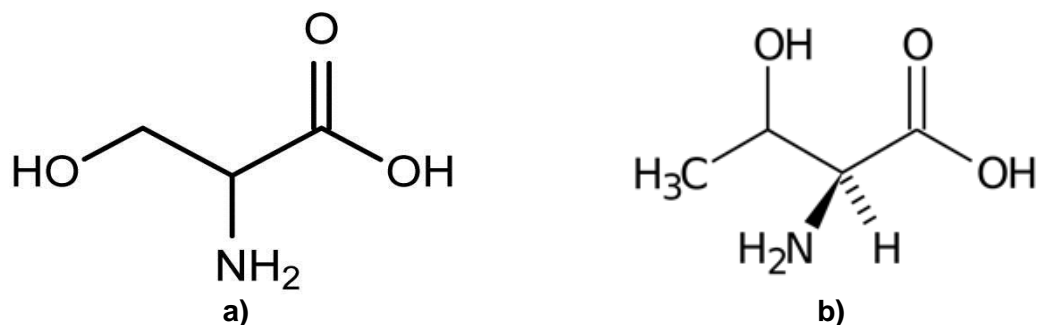


Figura 23. Estructuras comparativas de la serina (a) y la treonina (b).

En la **figura 24** se muestra las posibles estructuras de los complejos formado en este sistema.

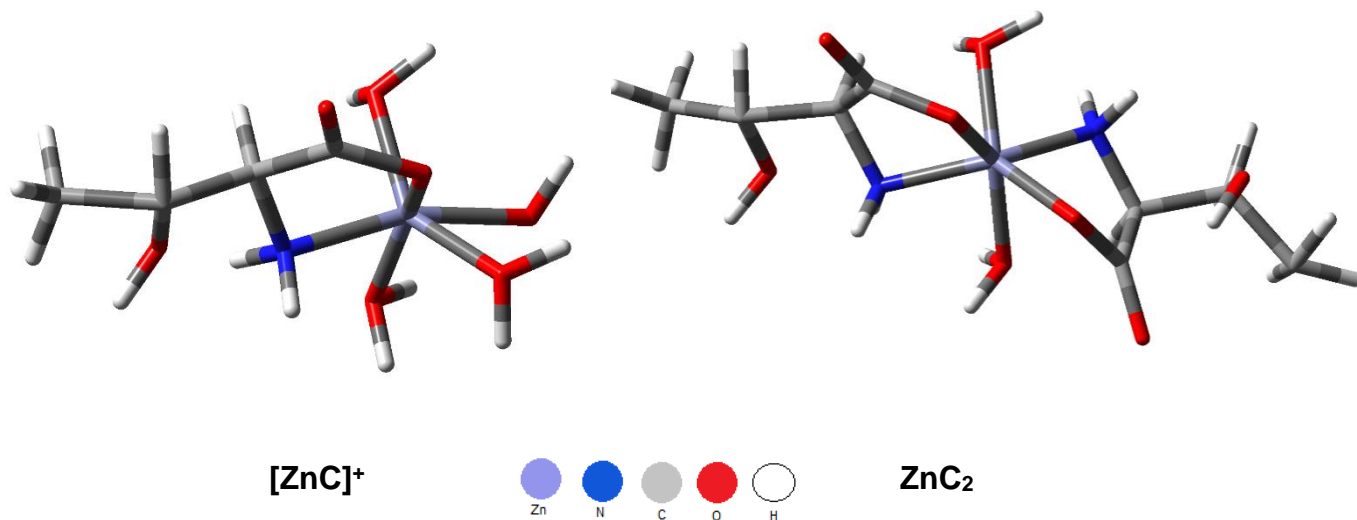


Figura 24. Posibles estructuras de los complejos formados, sistema H⁺-Zn(II)-treonina

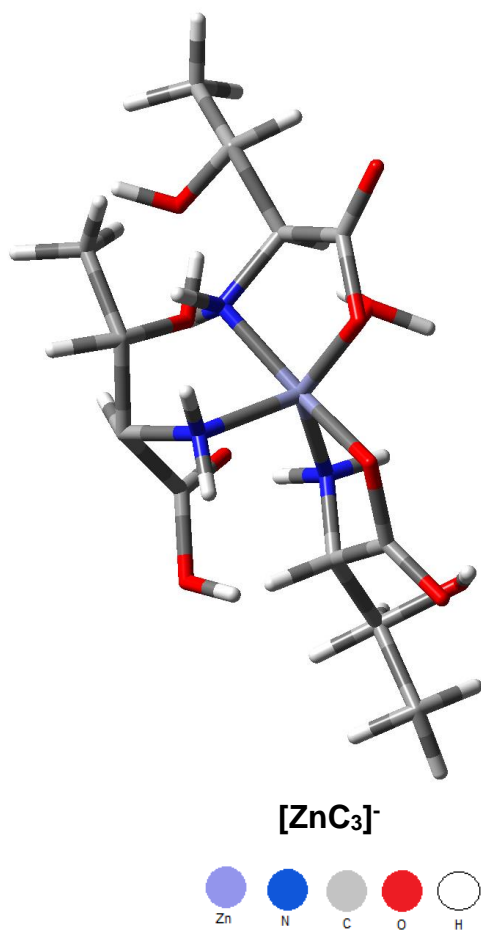


Figura 24. Posibles estructuras de los complejos formados, sistema H⁺-Zn(II)-treonina

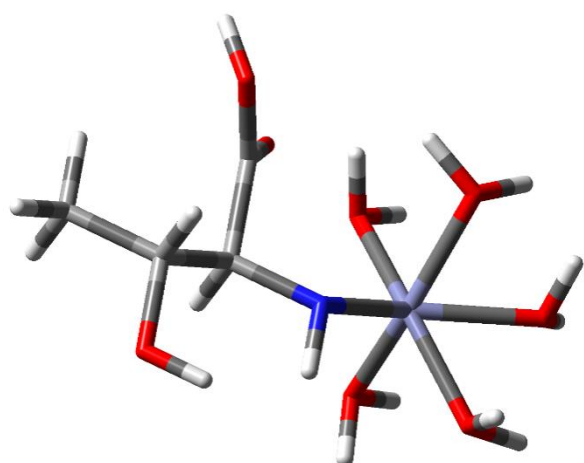
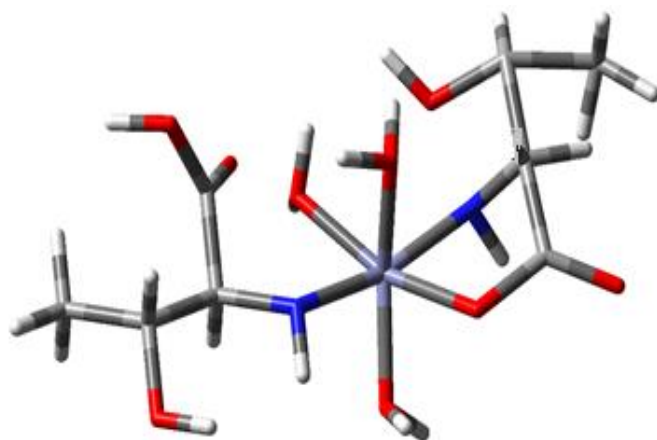
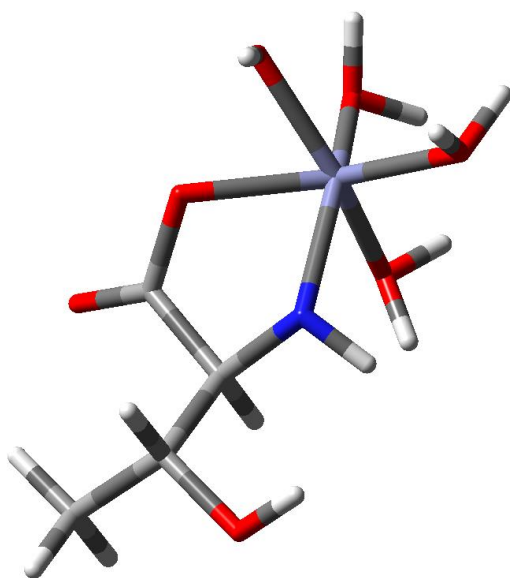
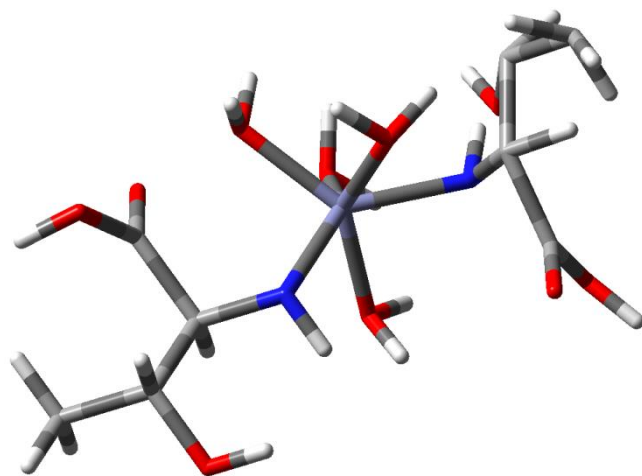

 $[HZnC]^{2+}$

 $[HZnC_2]^+$

 $(OH)ZnC$

 $[H_2ZnC_2]^{2+}$

Figura 24. Continuación... Posibles estructuras de los complejos formados, sistema H^+ -Zn(II)-treonina.

De las estructuras propuestas en la **figura 24**, para el complejo $[\text{ZnC}]^+$ al igual que el caso de la serina, la treonina se enlaza al Zn en forma bidentada, formando un anillo quelato de 5 miembros. Para el caso de complejo con dos ligandos ZnC_2 , similarmente a la serina, se propone la formación de 2 anillos de 5 miembros. Para el complejo $[\text{ZnC}_3]^+$, se propone a dos treoninas enlazadas de forma bidentada y la siguiente de forma monodentada. Para el complejo ácido $[\text{HZnC}]^{2+}$ se propone a la treonina enlazada al Zn por el par de electrones libres del átomo de nitrógeno en forma monodentada y el protón de éste complejo se encuentra sobre el grupo carboxílico de la treonina. El complejo ácido, con dos treoninas, $[\text{HZnC}_2]^+$, una de ellas actúa en forma monodentada y el protón se encuentra sobre el de grupo carboxílico y la otra esta enlazada de forma bidentada al Zn. La hidroxoespecie $(\text{OH})\text{ZnC}$, se propone la pérdida de un protón de una de las moléculas de agua enlazadas al átomo de Zn. Finalmente, el complejo $[\text{H}_2\text{ZnC}_2]^{2+}$ los protones se encuentran sobre el grupo carboxílico de ambas treoninas.

6. CONCLUSIONES

1. Se determinaron las constantes de acidez del sistema H⁺-serina, en NaCl 3,0 M a 25 °C y por medio de medidas de fuerzas electromotrices *emf*(H): $\log \beta_{\text{pqr}} = 9,31(1)$ y $\log \beta_{\text{pqr}} = 11,81(2)$ y a partir de estos valores se calcularon los correspondientes valores de $pK_{a1} = 2,50(2)$ y $pK_{a2} = 9,31(1)$.
2. Se determinaron las constantes de acidez del sistema H⁺-treonina, en NaCl 3,0 M a 25 °C y por medio de medidas de fuerzas electromotrices *emf*(H): $\log \beta_{\text{pqr}} = 9,13(2)$ y $\log \beta_{\text{pqr}} = 11,42(2)$ y a partir de estos valores se calcularon los correspondientes valores de $pK_{a1} = 2,29(3)$ y $pK_{a2} = 9,13(2)$.
3. Fue obtenida la especiación del sistema H⁺-Zn(II)-serina y las correspondientes constantes de formación de los complejos encontrados variando la relación **R**, en NaCl 3,0 M a 25 °C. El modelo que mejor ajusto a los datos experimentales fue: [ZnC]⁺ ($\log \beta_{011} = 3,63 (4)$); ZnC₂ ($\log \beta_{012} = 7,93 (7)$); [ZnC₃]⁻ ($\log \beta_{013} = 11,53(1)$); [HZnC]²⁺ ($\log \beta_{111} = 11,00 (4)$); [HZnC₂]⁺ ($\log \beta_{112} = 15,43 (8)$) y (OH)ZnC ($\log \beta_{-111} = -4,7 (3)$)
4. Fue obtenida la especiación del sistema H⁺-Zn(II)-treonina y las correspondientes constantes de formación de los complejos encontrados variando la relación **R**, en NaCl 3,0 M a 25 °C. El modelo que mejor ajusto a los datos experimentales fue: [ZnC]⁺ ($\log \beta_{011} = 3,67 (9)$); ZnC₂ ($\log \beta_{012} = 8,01 (4)$); [ZnC₃]⁻ ($\log \beta_{013} = 0$); [HZnC]²⁺ ($\log \beta_{111} = 10,30 (8)$); [HZnC₂]⁺ ($\log \beta_{112} = 15,57 (16)$); (OH)ZnC ($\log \beta_{-111} = \text{máx} - 4,5$) y [H₂ZnC₂]²⁺ ($\log \beta_{212} = 13,34 (5)$)

5. Al comparar la especiación de los sistemas H^+ -Zn(II)-serina y H^+ -Zn(II)-treonina, se observó similitud entre ambos, en virtud de que las estructuras de estos ligandos son parecidas.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. H, Fathi, [Discovering the 8th Metal](#), International Zinc Association (IZA), consultado el 29 de Enero de (2017).
2. Real Academia Española y Asociación de Academias de la Lengua Española. *Diccionario prehispanico de dudas* 1.^a edición. Madrid: Santillana, Edición en cartóné, (2005).
3. R. Berich Report. “*History of Zinc, its production and usage*” by Dr. Marinanne Schönnenbeck , Frank Neumann, 2^o updated . ed., rep (2001).
4. S.E. Santos, *La Historia del Sistema Periódico*. Edición digital, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid (2010).
5. L. Kristi, *Understanding the Elements of the Periodic Table: Zinc*. 1^o Edición. By the Rosen Publishing Group, New York (2008)
6. G. Leon, *The Elements: Zinc*, 1^o Edición. Editorial Marshall Cavendish Benchmark. New York (2006).
7. L. de Santana Charles J., *Formas totales y disponibles de Zinc, Cobre, Manganeso, Hierro y Molibdeno en suelos de la región cacaotera de Bahia, Brasil*. Instituto Interamericano de ciencias agrícolas (1971).
8. J.S. Casas, *Química Bioinorgánica*. Editorial Síntesis, Madrid, (2002)..
9. D. Steele, B. Sc, *Química de los elementos metálicos*, Editorial Alhambra S.A, Madrid (1971).
10. D. Mariano del Amo y Mora, *Programa y resumen de las lecciones de materia farmacéutica mineral y animal*, 2^o Edición. Imprenta de D. Indalencio Ventura, Universidad de Granada (1869).
11. G. Rayner, Canham., *Química Inorgánica Descriptiva*, 2^o Edición. Editorial Pearson Prentice Hall. México, (2000).

12. G.F Liptrot MA, PhD, *Química Inorgánica Moderna*, C.E.C.S.A 2° Edición, México (1980).
13. J.E. Huheey, E.A. Keiter, *Química inorgánica principios de estructura y reactividad*, Oxford. Alfaomega, 4ta Ed. (1993).
14. C. Baes, R. Mesmer, *The Hidrolysis of Cations*, John Wiley and Sons, (1976).
15. M. Rizzotto, *Metal Complexes as Antimicrobial Agents*, Faculty of Biochemistry and Pharmacy, National University of Rosario, Argentina, (2012).
16. M.E. Flores, J.A. Ramírez, E. Vargas, J.B. Caliva, C. de Céspedes, *El zinc plasmático y su relación con los percentiles de crecimiento de niños costarricenses en áreas urbanas*, Instituto costarricense de investigación y enseñanza en Nutrición y Salud (INCIENSA), (1980).
17. G.E. Silva Sarmiento. MD, *Importancia de la adición de zinc a las soluciones de rehidratación oral hipoosmolares en el tratamiento de la diarrea aguda*, CCAP vol. 10, (2011).
18. R. Jiménez, M.D., M. Martínez, M.D., R. Peñalver, M.D., *Efecto del zinc sobre el crecimiento y desarrollo del niño con bajo peso al nacer*, Colombia Medica vol. 38, N°1, (2007).
19. W. Ullah Khan, D. W. Sellen, *Administración de suplementos de Zinc en el tratamiento de la diarrea*, Universidad de Toronto, (2011).
20. M. Mahía V.; M. Quiñones C.; A. Díaz B.; L. E. Ramos M.; A. Rodríguez P., *Effect of the oral zinc supplementation on the immune system of patients with venous ulcers*, Instituto Nacional de Angiología y Cirugía Vasculat, La Habana, (2008).
21. M.V. Sanz Fernandez, S.C. Pearce, N.K. Gabler, J.F. Patience, M.E Wilson, M.T Socha, J.L Torrison, R.P. Rhoads, L.H. Baumgard *Effects of supplemental zinc amino acid complex on gut integrity in heat-stressed growing pigs*, The Animal Consortium (2013).
22. J.K. Das, R. Kumar, R. A. Salam, Z. A. Bhutta. *Revisión sistemática de los estudios clínicos de fortificación con zinc*, Division of women and child health, Aga Khan University, Karachi, Pakistán, (2013).

23. G. Schorsch, *Bull. Soc. Chim. France*, 1449,1456 (1964).
24. G. Schorsch, *Bull. Soc. Chim. France*, 988, (1965).
25. D.D. Perrin, *J. Chem. Soc.*, 4500 (1962b).
26. G. Bidermann, B.R.L Row, *Proc. 71CC, paper 4A8*, Stockholm, (1962).
27. T. Sekine, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1526 (1965).
28. A.O. Gübeli, J. Ste-Marie, *Can. J. Chem.*, 45, 827 (1967).
29. N.B. Milic, R.M. Jelic, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3597 (1995).
30. Y. Zhang, M. Muhammed, *Hydrometallurgy*, 60, 215-236 (2001)
31. L.G. Wade. *Química Orgánica*. Pearson Prentice-Hall. 5^{ta} Edición, Madrid. (2004).
32. Paula Yurkanis Bruice, *Organic Chemistry*, Prentice Hall, 4^o Edition (2004).
33. R.T Morrison, R.N Boyd, *Química organica*, Pearson Addison Wesley 5^o Edicion, Mexico, (1990).
34. J. Jaramillo, *Estudio de la formación de complejos de Molibdeno (VI) con aminoácidos, mediante medidas de fuerzas electromotrices. Sistema H⁺-Mo(VI)-LISINA (NaCl 1,0M / 25 °C)*, TEG. Facultad de Ciencias, Esc. Química, UCV, Octubre (2014).
35. M. Kisler, *Estudio de formación de complejos del Al(III) con aminoácidos. Sistema H⁺-Al(III)-serina y H⁺-Al(III)-treonina*, Seminario de Investigación, Facultad de Ciencias, Esc. Química, UCV, Octubre (2016).
36. V. Sojo, *Estudio de los complejos de Vanadio(IV) y Serina por medio de Medidas de emf(H) (KCl 3,0 M, 25 °C)* TEG, Facultad de Ciencias, Esc. Química, UCV (2006).
37. G. Cabezas, *Estudios de formación de complejos ternarios entre el sistema v (III)-ácido salicílico y los aminoácidos serina, treonina, metionina y fenilalanina, mediante medidas de emf(H) (KCl 3,0 M, 25°C)*. TEG, Facultad de Ciencias, Esc. Química, UCV (2014).
38. S. West. Mason. *Textbook of Biochemistry*. Segunda edición. Editorial The Macmillan Company. New York (1956).

39. S. Ghasemi, A.H. Khoghgoftarmanesh, H.H. Majid A, *Synthesis, Characterization, and Theoretical and Experimental Investigations of Zinc(II)–Amino Acid Complexes as Ecofriendly Plant Growth Promoters and Highly Bioavailable Sources of Zinc*, Journal of plant growth regulation, (2013).
40. Staunton West. Mason. *Textbook of Biochemistry*. Segunda edición. Editorial The Macmillan Company. New York (1956).
41. Merck Millipore. 816020. (s)-(+)-serina. Doc. PDF Disponible en línea: (Marzo 2017). Ecommerce-prod.merck.de/Venezuela/chemicals/s-%2B-serina/MDA_CHEM-816020/p_web.S1LMVWAAAEWIOEFVHTL.
42. V. Brumas, N. Alliey, G. Berthon, *J. Inorg. Biochem.*, 52, 287 (1993)
43. T. Kruck, B. Sarkar, *Can. J. Chem.*, 51, 3549; 3555 (1973).
44. E. Bottari, R. Porto, *Ann. Chim.(Rome)*, 75, 393 (1985).
45. N. Vlasova, N. Davidenko, *Zhur. Neorg. Khim.*, 30, 1738(E,988) (1985).
46. N. Al-Ani, A. Olin, *Chemica Scripta*, 23, 161 (1984).
47. M.M. Shoukry, A.E. Mahgoub and W.M. Hosny, *Transition Met. Chem.*, 12, 77 (1987).
48. R. Rodríguez, *Estudio de la formación de complejos de molibdeno (vi) con aminoácidos, mediante medidas de fuerzas electromotrices*. Sistema H⁺-Mo(VI)-treonina (NaCl 1,0M / 25 °C). TEG, Facultad de Ciencias, Esc. Química, UCV (2015).
49. Pág. web: <http://capsulas-informativas.blogspot.com/p/treonina.html>, consultada Marzo (2017).
50. Pág. web: <http://www.natursan.net/treonina-aminoacido-esencial/>, consultada Marzo (2017).
51. H. Xu Xiliang, Z. Huang, *Acta Chimica Sinica*, 1005 (1986).
52. D. Perkins, *Biochem. J.*, 55, 649 (1953).
53. E. Raju, M. Mathur, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 2181 (1968).
54. H. Irving, R.J.O. Williams, D.J. Ferrett, A.E. Williams, *J. Chem. Soc.*, 3494 (1954).
55. V.S. Sharma, *Biochim. Biophys. Acta*, 148, 37-41 (1967).
56. D. Perrin, V. Sharma, *J. Chem. Soc.(A)*, 2060 (1969).

57. A. Gergely, J. Mojzes, Z. Kassai-Bazsa, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 1277 (1972).
58. D. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1064 (1973).
59. A. Braibanti, G. Mori, F. Dallavalle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 826 (1976).
60. N. Sachan, S. Shan, CM. Gupta, *Indian J. Chem.*, 17A, 622 (1979)
61. A. Gergely, *Inorg. Chim. Acta*, 56, L75 (1981).
62. K. Matsuda, C. Kanai, M. Takahara, *Nippon Kagaku Kaishi*, 698 (1985).
63. G. Arena, V. Cucinotta, E. Rizzarelli, P.G. Daniele, G. Ostacoli, S. Smmartano, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1267 (1988).
64. F. Rey, J. Antelo, F. Arce, F. Penedo, *Polyhedron*, 9, 665 (1990).
65. G. Berthon, *Pure & Applied Chem.*, 67, 1117 (1995); E.L. Giroux, R.I. Henkin, *Biochim. Biophys. Acta*, 273, 64 (1972).
66. I. Ahmed, O. El-Roudi, A. Boraie, *J. Chem. Eng. Data*, 41, 386 (1996).
67. R. Rossotti, *The Determination of Stability Constant*. Ed. Mcgraw-Hill. 1st edition. pág.1, 5, 17. (1961).
68. J. D. Martínez, “*Estudio de la formación de complejos de valencia mixta con algunos aminoácidos*” Trabajo ascenso a la categoría de Asistente, Facultad de Ciencias. Escuela de Química, UCV (2010).
69. T.L Brown, H.E. LeMay, B.E. Bursten, J.R. Burdge, *Química la ciencia central*, Pearson Educacion (2004).
70. C.M. Guldberg, P. Waage, *Studies Concerning Affinity, C. M. Forhandlinger: Videnskabs-Selskabet I. Christiana* 35 (1864).
71. L.G. Sillén. *Master Variables and Activity Scales*, en *Advances in Inorganic Chemistry Series*, 65 (3), 45 (1967).
72. D. Richens, *The Chemistry of Aqua Ions*, John Willey & Sons, Toronto, p. 235 (1976).
73. N. Ingri y F. Brito. *Acta Chem. Scand*, 13, 197 (1959).
74. M. Peña, *Estudio de los complejos de Vanadio(V) con el ácido aspártico en KCl 3,0 M a 25 °C*, TEG, Facultad de Ciencias, Esc. Química, UCV (2008).
75. I. Levine, *Fisico Quimica*, McGraw Hill, vol. 1, 5^o Edición. (2004)

76. G. Biederman y L. Sillén. *Arkiv. Kemi.*, 5, p. 425 (1952).
77. M.J. Sienko, *Química física inorgánica*, Editorial Reverte. S.A, (1970).
78. F. Brito, N. Ingrid. *An. Fís. Quím.*, 56B, 165 (1959).
79. B. León, *Estudio de la formación de complejos de Vanadio (V) con el ácido malónico por medio de medidas de fuerzas electromotrices, emf(H) (KCl 3,0 M, 25 °C)*, TEG, Facultad de Ciencias, Esc. Química, UCV (2012).
80. L.G. Sillén, *Acta, Chem. Scand.*, 16, 159 (1962).
81. N. Leiva, *Estudio de la formación de los complejos de vanadio (V) con aminoácidos. Sistema $H^+ - VO_2^+ - Leucina$ (KCl 3,0M, 25°C)*. TEG, Facultad de Ciencias, Esc. Química, UCV (2010).
82. R. Basolo, R. Johnson, *Química de los Compuestos de Coordinación*, Editorial Reverté (1976).
83. L.G. Sillén, *Acta, Chem. Scand.*, 16, 159 (1962). N. Ingrid, L.G. Sillén, *Arkiv Kemi*, 23, 47 (1964).
84. L.G. Sillén, B. Warqvist, *Arkiv Kemi*, p. 31, 315, 341, 353, 365, 377. (1968).
85. A. Sabattini, A. Vacca, P. Gans, *Talanta*. 21, 53 (1974).
86. M. Araujo, *Contribución al estudio de Complejos de Vanadio y Aminoácidos en Solución Acuosa*, Trabajo de Ascenso a la categoría de Profesor Titular, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2007).
87. H. Nernst, *Annalen der Physik und Chemie* N. F. 31, 760 – 789 (1887).
88. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, P. Gili, S. Domínguez, E. Chinea, R. Hernández-Molina, M.T. Armas, and E. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58:6,501-512 (2005).