

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUIMICA
CENTRO DE EQUILIBRIO EN SOLUCION**



ESTUDIO DE COMPLEJOS DE VANADIO (V) Y ARGININA (KCI 3.0 M, 25 °C)

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela por la
Br. Mairhelé de los Ángeles Carrillo
Rojas, para optar al título de Licenciado
en Química

Caracas, Mayo del 2010

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

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

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

que presenta la Br. **Mairhelé de los Ángeles Carrillo Rojas** para aspirar al Título de Licenciado en Química, ha sido realizado en los laboratorios del Centro de Equilibrios en Solución de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela bajo nuestra dirección, durante el año 2010, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. Felipe Brito
(Tutor)

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

**ESTUDIO DE COMPLEJOS DE VANADIO (V) SISTEMA VO_2^+ -ARGNINA
(KCl 3M 25°C)**

Presentado por el Br. Mairhelé de los Ángeles Carrillo Rojas, para optar al título de Licenciado en Química, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento vigente de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. Felipe Brito
(Tutor)

Dr. Alvaro Pardey
(Jurado)

Dr. Vito Lubes
(Jurado)

AGRADECIMIENTOS

Agradezco en primer lugar a Dios por darme la fuerza espiritual para lograr cada uno de mis sueños.

A mi Madre por haberme dado la vida, por su apoyo en todo momento, comprensión, constancia, solidaridad, por sus enseñanzas que son de gran ejemplo, sus consejos que me fortalecen, su formación en darme tan buenos valores, por siempre haber estado a mi lado luchando junto a mí y dándome fuerza para seguir adelante tras este gran sueño que un día creí imposible; en fin por tu GRAN AMOR DE MADRE. Te agradezco mami por creer en mí y por ser la mejor madre del mundo, esto es parte de lo que un día cultivaste. Siempre fuiste mi luz en la oscuridad.

A ti Padre... Mi ejemplo a seguir, gran parte de esto te lo debo a ti, recuerdo que en los momentos que quería dejar esto a medias, siempre estabas tú en mis pensamientos...pensamientos que me decían ¡Tu si puedes, esto no es nada para ti! y que en los momentos difíciles me llenaban de aliento, fortaleza y perseverancia. Gracias por tu fuerza, tu inteligencia, paciencia, por hacerme entender que la vida es como una montaña rusa. Simplemente mil gracias padre por todo lo que me has dado durante la vida.

A mis manitos bellos mis dos grandes razones de seguir adelante, les agradezco por existir y por llenar mi vida de tanta alegría, luz, esperanza, ilusión, magia y amor. Gracias por ayudarme a terminar esto que algún día empecé, por acompañarme en las noches de estudio, soportar mis amarguras producto del estrés, confiar en mí, por su amor incondicional... Negrita gracias por haberme tenido de ejemplo, nunca te defraudaré y a ti chechito sigue el camino que tu corazón y tu mente diga, yo siempre te apoyaré. Los amo más de lo que ustedes se imaginan.

A mi abuelita Irma, a quien le agradezco el quererme tanto, el estar siempre pendiente de mis cosas, el cuidar que nunca me pase nada y por recordarme que hay que tener siempre mucha fe. Gracias por permitirme ser parte de lo que admiras en la vida y por enseñarme tantas cosas bonitas

A mi momito feo que llegó a mi vida llenándola de fortaleza, responsabilidad, constancia, fuerza, de un gran apoyo, felicidad y de mucho amor. Gracias por estar a mi lado en este momento tan importante, por sentirme orgulloso de mí, confiar y creer en mí, por acompañarme en las noches de penumbra, por despertar tantos sentimientos hermosos, por entenderme tanto y valorar lo que hago. Le agradezco enormemente a Dios por haberte colocado en mi camino y a ti el haberme ayudado tanto a lograr esta meta que también es tuya... Esposo gracias por ser tan especial.

Agradezco a mis seres queridos que hoy no me acompañan físicamente, pero estoy segura que desde donde estén siempre están junto a mi, especialmente a ti, tía Marena que siempre llenaste mi vida de cosas positivas, de alegrías, de buenos consejos, de excelentes momentos y definitivamente de gran fuerza para seguir adelante; esto es un pedacito más de lo que algún día cosechaste mientras estabas y aún no estando físicamente sigues recibiendo frutos.

A mi alma gemela mi Prima Helena, hermana gracias por tan buenos consejos que me llenan de tanta fuerza y valor. Por despertar en mí algo tan distinto que tu solo sabes hacer, por llenar mi vida de tanta paz y amor, por apoyarme tanto, por entender tan fácilmente todos mis sentimientos, por regañarme de una manera distinta, por estar junto a mí hasta en el pensamiento, por amarme, por estar tan orgullosa de mí y por regalarme a esa personita tan especial que tanto amo Julián José.

A mi hermana del alma Arianny Roca, mi fiel amiga y compañera, te agradezco en principio por permitir ser parte de mi familia; hermana del alma gracias por siempre estar a mi lado en los momentos más difíciles, tristes, alegres y felices de mi vida. Tú eres una de las personas especiales de ella y no encuentro palabras para agradecer lo tan buena, sincera, comprensiva, tolerante que has sido conmigo. Gracias por acompañarme y cuidarme durante este largo camino donde reímos, lloramos y donde compartimos todos los sentimientos que existen. Tú de verdad fuiste uno de los regalos más hermoso que dios me dio en mi permanencia en esta gran casa de estudio. El gran apoyo y tu amor incondicional son indescriptibles... Hermana éxito para ti. Agradezco a mis padres del alma y a mi ahijada preciosa por tan bonita amistad y por siempre acompañarme en tan largo camino.

Agradezco a una persona que es de gran admiración para mí, por ser tan especial en todos los sentidos; como hijo, hermano, esposo, padre, tío, entre otros. A mi segundo padre, padrino y tío, Felix Rojas, por el apoyo, solidaridad y cariño incondicional que siempre tienes para mí. Tío gracias por ser tan bella persona y por enseñarme en silencio tantos valores. Te aprecio mucho y siempre te agradeceré lo que haces por nosotros sin esperar nada a cambio. A Ninoska y a mis primos Felix Eduardo y Daniel Alejandro gracias por ser parte de mí y de todos mis momentos.

A todos mis tíos, en especial a mi tía Carmen por ser la madre más bella, comprensiva, cariñosa que existe sobre la tierra, te amo mucho y te agradezco todo lo que me has dado y por siempre estar tan pendiente de mí. Madrecita gracias por permitirme ser tu hija, por darme tanto amor, tantas alegrías, por escucharme, enseñarme y darme aliento en todas mis cosas.

A mis primos bellos y hermosos que siempre estaban pendiente de mi estadía en esta casa de estudio; Liwides, Loena, Sergio, La China, Walther, Luisiña, Jaidy y Ramoncito, gracias por su apoyo, por estar conmigo en todo esto, por ser súper

especial, por sus consejos, por darme aliento cuando más lo necesitaba, por celebrar cada uno de mis momentos así como también colocar el hombro cuando más lo necesitaba. Los adoro.

Agradezco a toda mi familia por su paciencia, por darme fuerzas para seguir adelante, por creer y confiar en mí, por sus grandes consejos y por ser parte de mi formación. Y a una persona muy especial, mi cuñis Cherveen por ayudarme en la realización de este trabajo y por su agradable compañía.

A mi familia de la UCV, mis grandes amigos, Valery junto a su madre, Ari, Gabita, Adriana, Diana, Juancho, Eluar, Angela, María, Walther, Alejandro, Nuria, Mairelis y Jose con quienes compartí, estudié, celebre hasta por pasar un quiz, llore tanto de tristeza como de alegría; les agradezco por siempre estar ahí, permitirme ser parte de su familia, acogerme en sus hogares, por sus buenos consejos, por el apoyo que unos con otros siempre nos hemos brindado, por darme tanta fortaleza, por la buena vibra que los caracteriza, por siempre ser tan sinceros y enseñarme que no existe ninguna condición para ser grandes amigos. Un especial agradecimiento a mi bella amiga Nebraska, por acompañarme fielmente en los momentos de alegría y de tristeza, estar tan pendiente de todas mis cosas, sus firmes consejos llenos de realidad, por inspirar constancia, responsabilidad y fuerza, y darme la oportunidad de ser parte de su hermosa familia a quien le tengo mucha admiración y respeto. Así como también agradezco a todas las personas que me acompañaron durante este largo camino en la Universidad Central de Venezuela.

A la bella familia HELP, a quienes conocí casi al final de este largo camino, pero a quienes agradezco el siempre estar pendiente de mí, el gran cariño que me dan y la gran colaboración y solidaridad que siempre me prestan. En especial a mi cuñis lindo Ángel que siempre me demuestra un cariño y una alegría muy especial con cada uno de mis logros.

Quiero agradecer a los profesores Felipe Brito y Mary Lorena Araujo, mis tutores quienes me dieron la oportunidad de realizar este Trabajo Especial de Grado bajo su tutela y por sus consejos tan sabios a lo largo de la realización del mismo. Profesora Mary Lorena mujer encantadora, gracias por abrirme las puertas en el momento más necesitado, por su apoyo incondicional, por llenar de mucha paz los momentos de angustias y enseñarme que hay que mantener la calma. ¡No hay palabras que describan lo maravillosa que eres en todos los sentidos!

Gracias a los integrantes del Centro de Equilibrio en Solución como lo son la profesora Marisol, Mary Carmen, y al profesor Chinaa, a quienes aprecio y admiro mucho y les agradezco la solidaridad, y los buenos momentos que compartimos durante mi estadía en el C.E.S. Un agradecimiento muy especial a José Daniel Martínez y a Karla Carbonell, por la paciencia, apoyo incondicional, tiempo, gran ayuda prestada para el desarrollo de este trabajo, por los momentos tan agradables que compartimos y su amistad. Dios los bendiga siempre y no saben lo agradecida que estoy con ustedes.

A mi compañero de tesis Jandry por el apoyo, su amistad, por acompañarme en los días tan largos en el laboratorio y por hacer de esos días momentos agradables.

A los jurados, profesor Alvaro Pardey y profesor Vito Lubes, por su solidaridad y por la colaboración prestada para el buen desarrollo de este trabajo.

Finalmente le agradezco a la magna casa de estudios, la Universidad Central de Venezuela por abrirme sus puertas y darme todo lo necesario para mi formación como profesional y cumplir uno de mis sueños como lo es mi Título de Licenciado en Química.

En el presente trabajo se estudiaron los sistemas:



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

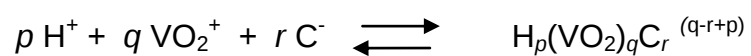
Fueron determinados los valores de pK_a del aminoácido arginina en KCl 3.0 M a 25°C, la siguiente tabla resume los resultados obtenidos.

- **Sistema H^+ - arginina (HC)**

Especies	pK_a
$H_3C^{+2} \rightleftharpoons H_2C^+ + H^+$	2,24 (2)
$H_2C^+ \rightleftharpoons HC + H^+$	9,23 (2)
$HC \rightleftharpoons C^- + H^+$	11,05 (7)
$\sigma(\theta_c)$	0,03₅

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

- Sistema H^+ - VO_2^+ - arginina (HC)



Especies	p,q,r	Log β_{pqr}			
$[H_2VO_2C]^{2+}$	211	23.32 (7)	23.43 (6)	23.49 (5)	23.1(1)
$[HVO_2C]^+$	111	21.51 (4)	21.60 (3)	21.63 (4)	21.6(4)
$[H_2VO_2C_2]^+$	212	40.0 (1)	40.06 (2)	40.2 (1)	40.1(2)
$(OH)VO_2(HC)$	011	18.13 (6)	18.27 (5)	18.26 (6)	18.29(6)
$\sigma(\theta_B)$		0.081 ₁			
$\sigma(\theta_c)$			0.021 ₂		
$\sigma(\theta_{cf})$				0.067 ₉	
$\sigma(\theta_{Bf})$					0.096 ₈

INDICE

	pág.
1. INTRODUCCION	16
1.1. Química del vanadio (V)	17
1.2. Química de los aminoácidos	22
1.2.1. Sistema H^+ - arginina	25
1.2.2. Complejos de V(V)- arginina	30
2. FUNDAMENTO TEORICO	31
2.1. Ley de acción de masas	32
2.2. Escala de actividades y constantes de estabilidad	32
2.3. Medidas de $emf(H)$	33
3. OBJETIVOS	35
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	37
4.1. Reactivos y disoluciones	38
4.2. Instrumentos de medida	39
4.3. Procedimiento de medida	40
4.4. Niveles de reacción	41
4.4.1 Sistema H^+ - arginina	41
4.4.2 Sistema H^+ - V(V) – arginina	42
4.5. Tratamiento de los datos	42
5. RESULTADOS Y DISCUSION	44
5.1. Determinación de los parámetros E_0 y J	45
5.2. Sistema H^+ - arginina	47
5.3. Sistema H^+ - V(V) – arginina	50
6. CONCLUSIONES	59
7. BIBLIOGRAFIA	61

H B, C	Concentraciones totales (analíticas) de H^+ , vanadio(V), arginina (HC)
h, b, hc	Concentraciones en equilibrio de H^+ , VO_2^+ , C^-
β_{pqr}	Constante de estabilidad de un complejo $H_p(VO_2^+)_q(C^-)_r^{p-q}$, brevemente (p,q,r)
c_{pqr}	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r)
$emf(H)$	Medidas de fuerzas electromotrices (EV)
E	Potencial (mV) , pila REF // S / EV
E_o	Potencial <i>estándar</i> (mV), pila REF // S / EV
EV	Electrodo de vidrio, pila REF // S / EV
{H}	Disolución <i>madre</i> de ácido fuerte (K, H)Cl 3.0 M
{mi}	Medio iónico KCl 3.0 M
{OH}	Disolución <i>madre</i> de base fuerte K(Cl,OH) 3.0 M
{V}	Disolución <i>madre</i> de V(V)
J	Parámetro relacionado con el potencial de difusión en la unión líquida //, pila REF // S / EV
M	moles/L
mM	milimoles/L
Ns	n° de experimentos
Np	n° de puntos en un experimento
Nk	n° de complejos
<i>Ph</i>	$-\log h$
REF	Semipila de referencia, pila REF // S / EV
S	Disolución problema en el reactor, pila REF // S / EV
T	Disolución <i>titulante</i>
U	Suma de mínimos cuadrados
θ_B	N° medio de H^+ asociados / mol de V(V)
θ_C	N° medio de H^+ asociados / mol de arginina
ζ	Carga por átomo de vanadio

1. INTRODUCCION

1.1. Química del Vanadio (V)

El vanadio es el elemento químico de número atómico 23 situado en el grupo 5 de la tabla periódica de los elementos,¹ su masa atómica es de 50,942 gr/mol y su símbolo es V. Los estados de oxidación del vanadio son +2,+3,+4,+5, siendo este último el más común de todos.²

Este elemento presenta una química muy variada en todos sus estados de oxidación, los cuales comprenden en disolución acuosa desde +2 hasta +5, cada uno de los cuales exhibe características y propiedades diferentes, **tabla 1.**^{2,3}

Tabla 1. Características generales del vanadio en disolución acuosa.²

Valencia	Coloración	Condiciones	Especies
+2	Violeta	$pH < 2$	V^{2+} , VOH^+
+3	Azul-verdoso(*)	$pH < 2.5$	$V_2(OH)_3^{3+}$ (*)
	Marrón		VOH^{2+} , $V_2(OH)_2^{4+}$, V^{3+}
+4	Azul marino	$pH < 3$	VO^{2+} , $VOOH^+$, $VO_2(OH)_2^{2+}$
	Gris	$4 < pH < 10$	$VO(OH)_2(s)$
	Marrón		$V_8O_{42}^{12-}$
+5	Amarillo claro	$1 < pH < 4$	VO_2^+
	Azul		VO_2OH
	Anaranjada	$5 < pH < 7$	$H_nV_{10}O_{28}^{n-6}$, (n=3-0)
	Incolora	$8 < pH < 10$	VO_3^- , $V_2O_6^{2-}$, $HV_4O_{13}^{5-}$, $HV_2O_7^{3-}$ $V_4O_{13}^{6-}$, HVO_4^{2-} , $V_2O_7^{2-}$
		$10 < pH < 14$	HVO_4^{2-} , $V_2O_7^{4-}$ VO_4^{3-}

El vanadio (V) posee la configuración de capa cerrada del argón. Sus disoluciones generalmente se preparan disolviendo el pentóxido de vanadio (V_2O_5) en medio ácido o alcalino, pues este óxido es poco soluble en agua.¹

En disoluciones débilmente ácidas diluidas de vanadio (V), las especies predominantes son el catión vanadilo (V) $[VO_2(H_2O)_4]^+$, brevemente VO_2^+ ($pK_a = 3.30$, $NaClO_4$ 0.50 M),⁴ la molécula neutra $[HVO_3]$ ($pK_a = 3.70$, $NaClO_4$ 0.50 M) 2 y el ión metavanadato VO_3^- ($pK_a = 7.7$, $NaCl$ 0.5 M).⁵ Sin embargo, cuando el medio es fuertemente ácido, el catión más abundante es el VO_2^+ . Pero, en disoluciones más concentradas se forman una serie de decavanadatos de color anaranjado intenso, **figura 1a**,^{6,7} así como otros vanadatos de diferente nuclearidad, **figura 1b**,^{8,9} dependiendo del pH y la concentración total de vanadio(V), **B**.¹⁰

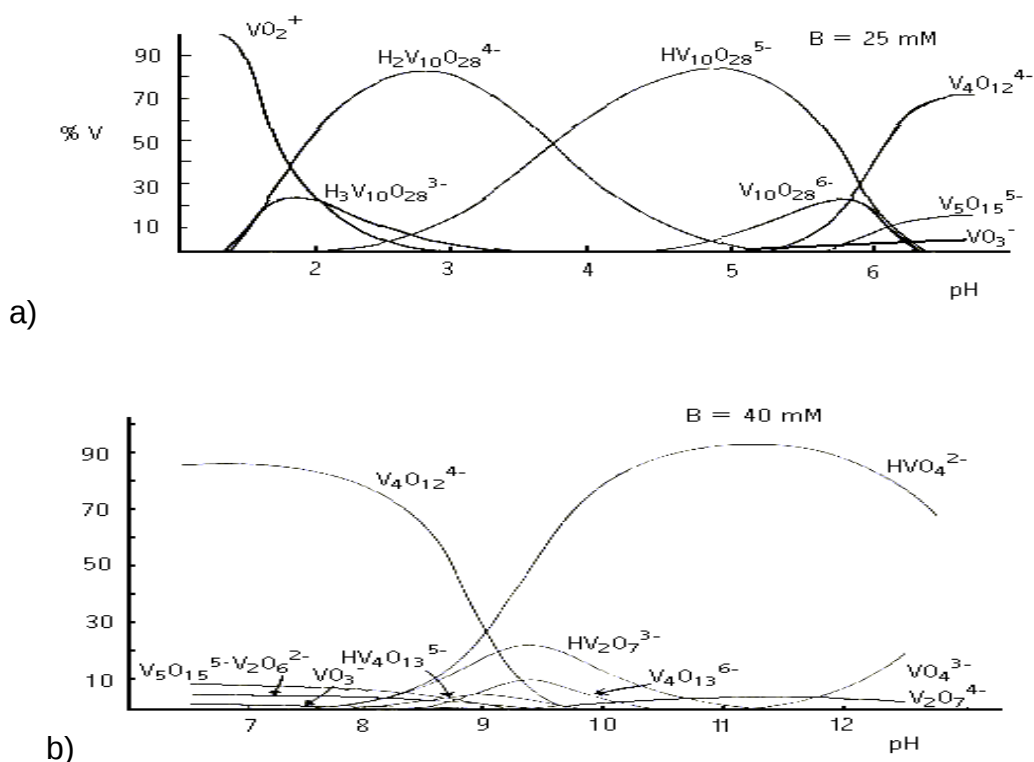


Figura 1. a) Diagrama de distribución de especies del V (V) en medio ácido; b) Diagrama de distribución de especies del V (V) en medio alcalino.

En la **figura 2** se puede observar la carga por átomo de vanadio (ζ) en función del pH para diferentes valores de concentraciones totales de metal **B**. Se puede apreciar tres regiones o zonas bien diferenciadas entre sí en la grafica, dos de equilibrios rápidos en medio ácido y alcalino, separadas por una tercera zona de equilibrios lentos entre $0.6 < \zeta < 1.0$ la cual se le denomina **región de inestabilidad**.^{5,8}

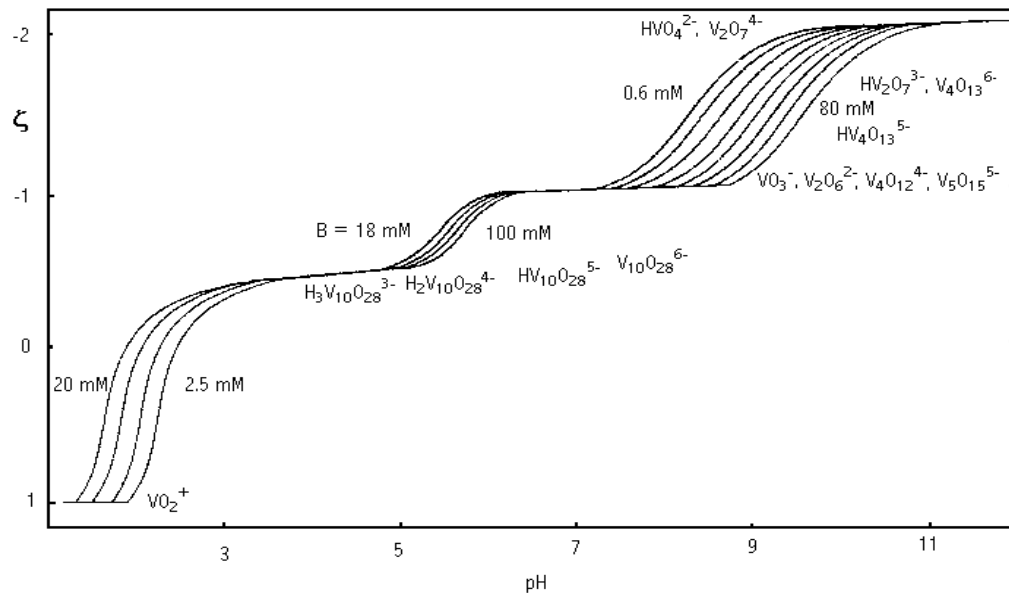


Figura 2. Carga por átomo de vanadio (ζ) en función del pH y la concentración total de V (V), **B**.

El vanadio es esencial en algunos organismos. En humanos su esencialidad todavía esta sometida a estudios, debido a que existen compuestos de vanadio que imitan y potencian la actividad de la insulina. Este elemento se encuentra en alguna enzima en distintos seres vivos. Por ejemplo, en las haloperoxidasas (generalmente bromoperoxidasas) de algunas algas, que reducen peróxidos y a la vez halogenan un sustrato orgánico.¹¹

En los últimos años el vanadio ha adquirido cierta importancia a nivel farmacológico. De hecho, ciertos complejos inorgánicos se utilizan en terapias contra la obesidad y la diabetes. Basándose en prometedores estudios en animales, se han analizado altas dosis de vanadio como ayuda para controlar los niveles de azúcar en la sangre en personas con diabetes. Como el cromo, otro micro elemento mineral utilizado en la diabetes, el vanadio también ha sido recomendado como una ayuda en el fisicoculturismo. Sin embargo, estudios en animales sugieren que consumir altas dosis de vanadio puede ser perjudicial.¹¹

No se sabe cuanto vanadio requieren las personas exactamente, pero los valores oscilan entre 10 a 30 mcg al día. El vanadio es encontrado en cantidades muy pequeñas en una amplia variedad de alimentos, incluyendo los cereales del desayuno, jugos de frutas enlatados, vino, cerveza, alforfón, soya, avena, semillas de girasol, judías verdes, aceite de maní, zanahorias, col y ajo. La alimentación diaria promedio de los americanos proporciona entre 10 y 60 mcg de vanadio diarios.¹¹

Este elemento es usado por atletas para el mejoramiento de su rendimiento. También es utilizado como agente anticancerígeno por sus propiedades moduladoras de la expresión de diferentes genes.¹¹

En relación a la toxicología del vanadio es importante mencionar que el polvo metálico es pirofórico, y los compuestos de vanadio deberían de ser considerados como altamente tóxicos. Su inhalación puede causar cáncer de pulmón.¹¹

A nivel internacional, se cuenta con una serie de criterios establecidos por diversos organismos en relación a los límites de exposición de vanadio.

- La Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA) ha establecido un límite de exposición para el polvo de pentóxido de vanadio de $0,05 \text{ mg/m}^3$, y de $0,1 \text{ mg/m}^3$.
- El Instituto Nacional de Salud y Seguridad Ocupacional (NIOSH) recomienda que debe considerarse peligroso para la salud y la vida un nivel de 35 mg/m^3 de vanadio. Este nivel corresponde al límite al cual puede causar problemas permanentes de salud o muerte.¹¹

El vanadio asume una posición excepcional entre los biometales, debido a que sus formas catiónicas y aniónicas pueden participar en procesos biológicos. Respecto a sus formas aniónicas como vanadatos (V) y en sus formas catiónicas, principalmente como VO^{2+} y algunas veces como V^{3+} , el vanadio se comporta como un típico metal de transición, al competir con otros cationes metálicos cuando se trata de coordinarse con los ligandos presentes en el medio en el que se encuentre. Este hecho en conjunto con la facilidad que posee el vanadio de cambiar sus ambientes de coordinación así como sus estados de oxidación, pudieran ser los responsables de su comportamiento como biometal, características sumamente importantes que sugieren el estudio del comportamiento de los complejos de vanadio con los diferentes ligandos que forman parte de los sistemas biológicos.^{12,13}

1.2. Química de los aminoácidos

Los aminoácidos son compuestos orgánicos que presentan un grupo carboxilo (**-COOH**) y un grupo amino (**NH₂-**) libres. Pueden expresarse en general por NH₂-CHR-COOH, siendo R un radical característico para cada ácido. Son los constituyentes básicos de las proteínas.¹⁴

Los aminoácidos tienen la estructura genérica que se muestra en la **figura 3**.

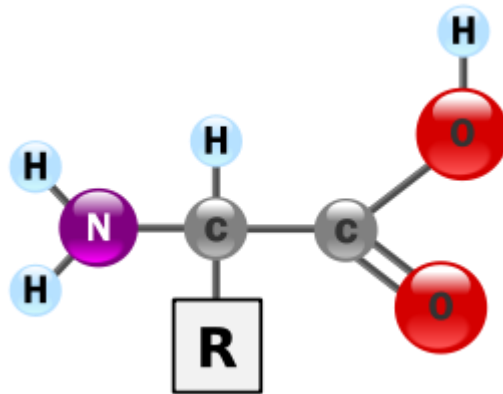


Figura 3. Estructura genérica de un aminoácido.

La unión de varios aminoácidos da lugar a cadenas llamadas polipéptidos o simplemente péptido. Se hablará de proteína cuando la cadena polipeptídica supere los 50 aminoácidos o el peso molecular total supere los 5.000 uma. Existen unos 20 aminoácidos distintos componiendo las proteínas. La unión química entre aminoácidos en las proteínas se produce mediante un enlace peptídico. Ésta reacción ocurre de manera natural en los ribosomas, tanto del retículo endoplasmático como del citosol.¹⁴

Los aminoácidos son compuestos sólidos, incoloros, cristalizables, de elevado punto de fusión (habitualmente por encima de los 200°C), solubles en agua, con actividad óptica y con un comportamiento anfótero es decir, pueden actuar como ácido o como base.¹⁴

El comportamiento anfótero se refiere a que, en disolución acuosa, los aminoácidos son capaces de ionizarse, dependiendo del *pH*, como un ácido (cuando el pH es básico), como una base (cuando el pH es ácido) o como un ácido y una base a la vez (cuando el pH es neutro). En este caso adoptan un estado dipolar iónico conocido como zwitterion, **figura 4**.

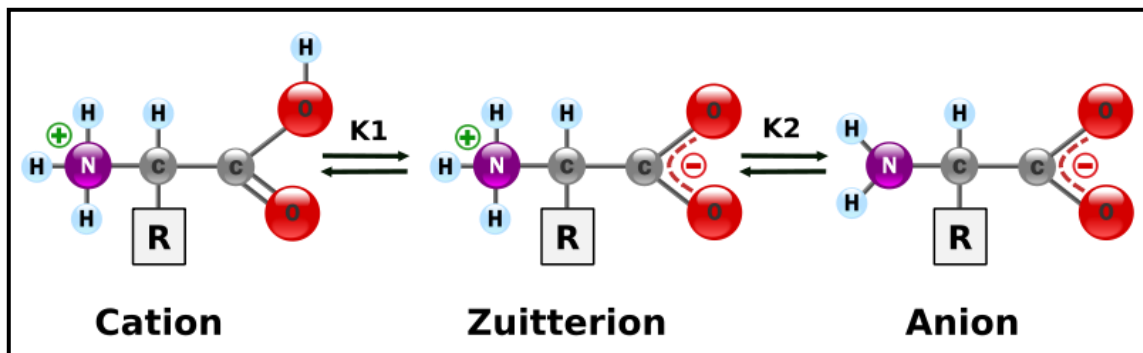


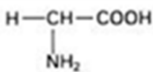
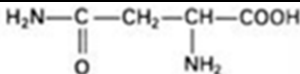
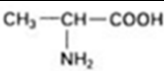
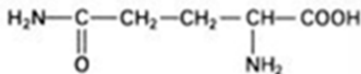
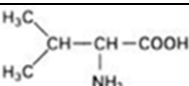
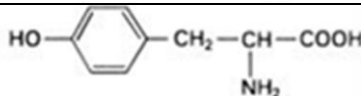
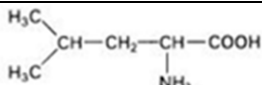
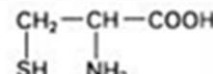
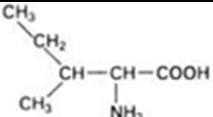
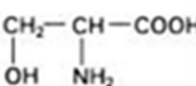
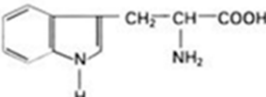
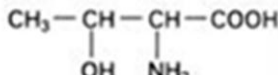
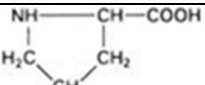
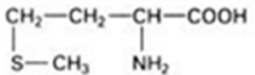
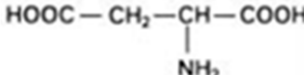
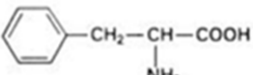
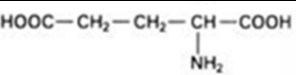
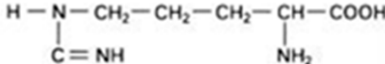
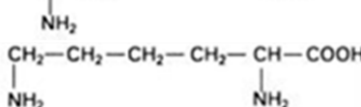
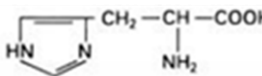
Figura 4. Esquema del equilibrio de un aminoácido.¹⁴

Dentro del grupo de los aminoácidos naturales, se hallan aquellos que son sintetizados por el organismo humano, estos son llamados no esenciales mientras que los que no son sintetizados se denominan esenciales, estos últimos son adquiridos en la dieta diaria.

Para comodidad, los aminoácidos se dividen en cuatro clases con base en la polaridad y la acidez de los grupos presentes en las cadenas laterales: hidrofóbicos, hidrofílicos, ácidos y básicos.

En la **tabla 2** se muestran los 20 aminoácidos que se encuentran comúnmente en las proteínas de los sistemas vivos.^{14,15,16}

Tabla 2. Estructura de los 20 aminoácidos.^{14,15,16}

No polares		Polares	
Glicina (Gly)		Asparagina (Asn)	
Alanina (ala)		Glutamina (Gln)	
Valina (val)		Tirosina (Tyr)	
Leucina (Leu)		Cisteina (Cys)	
Isoleucina (Ile)		Serina (Ser)	
Triptófano (Trp)		Treonina (Thr)	
Prolina (Pro)		Acidos	Con carga eléctrica
Metionina (Met)		Acido aspártico (Asp)	
Fenilalanina (Fen)		Acido glutámico (Glu)	
		Básicos	
		Arginina (Arg)	
		Lisina (Lys)	
		Histidina (His)	

Cada uno de los aminoácidos se sintetiza por vías distintas y es por esto que se agrupan en familia. Por ejemplo, el α -cetoglutarato un intermediario del ciclo del ácido cítrico y es el precursor del aminoácido no esencial glutamato; a su vez, el glutamato es precursor de la glutamina, la prolina y la arginina.

El glutamato – γ – semialdehído experimenta reacciones para después formar ornitina, la cual da lugar a la Arginina en el ciclo de la urea. La arginina es un inhibidor de una etapa temprana en esa vía.¹⁷

1.2.1. Química H^+ - arginina

La Arginina o ácido 2-amino-5-guanilovalérico, contiene 4 átomos de nitrógeno en su molécula **figura 5**, es un aminoácido no esencial y condicionalmente esencial (semiesencial) según Laidlaw y Kopple 1984, debido a que pueden sintetizarse a partir de otros aminoácidos pero su formación está limitada en determinadas circunstancias,
18-22

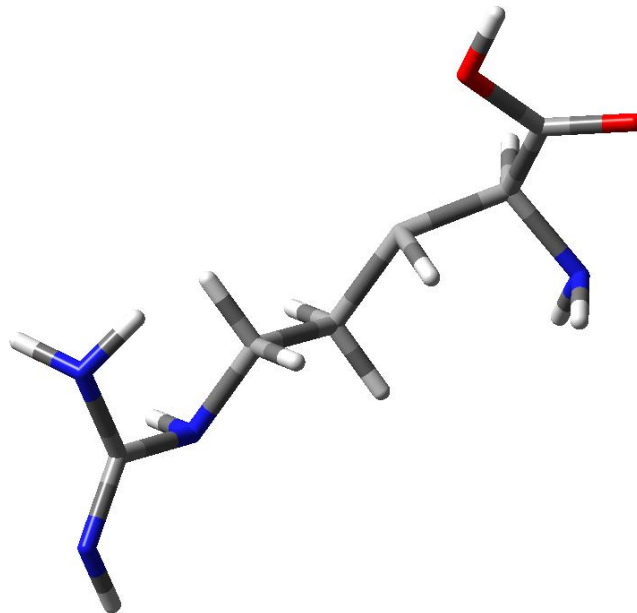


Figura 5. Estructura de la arginina.²⁰

La arginina como aminoácido no esencial tiene un papel en la estimulación del sistema inmune del huésped. Dos vías de metabolismo de la arginina han sido identificadas como críticas para sus acciones inmunomoduladoras *in vivo*.

Primero la vía “Arginosa” en la que la arginina es convertida en úrea y ornitina y genera poliaminas como histidina y ácidos nucleicos,^{20,21} (moléculas claves en el crecimiento y la diferenciación celulares).²² Esta ruta de síntesis de poliaminas puede ser el mecanismo por el que la arginina aumenta la mitogénesis de los linfocitos²¹. Como componente del ciclo de la urea, la Arginina se halla directamente relacionada con el ciclo del ácido cítrico y con la oxidación de moléculas de combustible para la obtención de energía.²³

La segunda es un sustrato indispensable para la formación del mediador inflamatorio óxido nítrico (NO) vía conversión de la L- Arginina a NO y L-citrulina por el óxido nítrico sintasa (ONS).²⁰

El NO es producido por células que tapizan las arterias y provocan la relajación muscular en los vasos sanguíneos, lo que hace que el conducto se abra al flujo de la sangre.²⁴ El óxido nítrico es una molécula omnipresente con papeles importantes en el mantenimiento de tono muscular, la coagulación, el sistema inmune y el tracto intestinal y ha sido implicado como un factor en estados patológicos tan diversos como la hipertensión, la cirrosis, sepsis o malnutrición. Por tanto la Arginina tiene un papel importante en la síntesis de proteínas, en el metabolismo del ciclo de la urea, en la síntesis de compuestos de alta energía, creatina y creatina fosfato, síntesis de poliaminas y producción de óxido nítrico.^{20,24}

La discusión sobre la esencialidad de la arginina es tan antigua como el concepto de aminoácido esencial donde ya se admitió que los requerimientos de este aminoácido pueden alterarse en ciertas enfermedades.²⁵ Es evidente por su posición en el ciclo de la urea que la arginina puede sintetizarse de nuevo principalmente en el hígado y en

menor extensión por el riñón y los linfocitos.²² A pesar de ello, una dieta libre de arginina origina disminución del crecimiento, un aumento en los niveles de glucagón en sangre y causa degeneración hepática en varios modelos animales. Por otra parte, las soluciones de nutrición parenteral exentas de arginina causan hiperamonemia, acidosis metabólica y coma en la especie humana. La síntesis de arginina está disminuida en los recién nacidos, especialmente en los prematuros, debido a que varias enzimas del ciclo de la urea maduran alrededor del nacimiento.^{22,25}

Además de las funciones específicas bien conocidas relacionadas directamente con su metabolismo, la arginina parece desempeñar otras funciones fisiológicas importantes. Así, es capaz de estimular la secreción de hormonas como insulina, catecolaminas, prolactina y hormona del crecimiento, lo que podría explicar, al menos en parte, el efecto beneficioso de la suplementación con arginina a la dieta de los pacientes en situaciones catabólicas.²⁵

Por otra parte, la arginina desempeña un papel fundamental en el mantenimiento de la respuesta inmune. La suplementación con arginina aumenta el peso del timo y el número de sus linfocitos, y estimula las reacciones de hipersensibilidad retardada. Además, aumenta la capacidad proliferativa de los linfocitos frente a mitógenos y la actividad de las células NK (*Natural Killer*). Varios estudios han demostrado que los suplementos de Arginina inhiben el crecimiento tumoral en animales de experimentación. Sin embargo, en pacientes con cáncer la arginina estimula la síntesis protéica.^{22,25}

Este aminoácido acelera la curación de las heridas y el gasto energético en los estados hipermetabólico. Estos últimos efectos se atribuyen a la actividad secretagoga sobre la glándula pituitaria y el páncreas con un resultado neto de mayor síntesis de hormona del crecimiento y de insulina.

De acuerdo con las funciones descritas, la utilización clínica de la arginina se justifica en situaciones de traumatismo digestivo, cirugía mayor, ulceraciones, isquemia, translocación bacteriana, etc.

La utilización clínica de la arginina se realiza en forma de suplemento oral o como dieta tanto enteral como parenteral. Este aminoácido está presente en la mayoría de las fórmulas intravenosas, representando el 10% del total de aminoácidos; los pacientes reciben una media de 10 g de arginina/día. La administración de dosis superiores a largo plazo no está recomendada puesto que conlleva desequilibrios en la excreción urinaria de otros aminoácidos como la lisina, en el caso de fórmulas parenterales; y porque podría estar asociada con una mayor mortalidad de pacientes críticos, en el caso de fórmulas enterales. Del mismo modo, aunque se ha descrito que un suplemento oral de arginina puede reducir el crecimiento de tumores en animales, algunos trabajos apuntan a un efecto totalmente contrario en mujeres con cáncer de mama que recibieron 30g/día de este aminoácido.²⁵

Funciones de la arginina.

- Participa en el ciclo de la úrea, regulando la detoxificación del amonio.
- Estimula la liberación de hormonas anabólicas y de factores de crecimiento, incrementando así mismo la secreción de hormonas pituitarias, pancreáticas y suprarrenales.
- Interviene en el proceso de cicatrización y ejerce una actividad reguladora del mismo.
- Participa en la síntesis de poliaminas que modulan la división, diferenciación y crecimiento celulares y es el único sustrato para la síntesis de óxido nítrico (NO). La producción excesiva de NO característica del SRIS, provoca hipotensión y disminución de las resistencias vasculares pulmonares y sistémicas. El NO también se ha implicado en la regulación de la respiración celular y es

posiblemente responsable de los trastornos de la utilización de oxígeno en la sepsis.

- La suplementación de arginina mejora la supervivencia en modelos de trauma y hemorragia.
- Mejora el flujo coronario en pacientes con enfermedad coronaria.
- aumenta el tiempo de claudicación en los pacientes con enfermedad vascular periférica y disminuye la tensión arterial en pacientes con trasplante renal y hemodiálisis. Sin embargo, su utilización en el paciente crítico es objeto de una viva controversia.

No existe bibliografía acerca de la determinación de las constantes de acidez de la arginina en KCl, solo están reportados unos pocos trabajos sobre las constantes de acidez de éste aminoácido, **tabla 3**.

Tabla 3. Valores de pK_a para la arginina reportados en la bibliografía en diferentes medios iónicos y temperaturas.

medio iónico / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
KNO₃ 0.10M / 25°C	9.02	1.99	26
KNO₃ 0.1M / 25° C	9.104	2.00	27
NaClO₄ / 20° C	9.21	2.19	28
I = 0.01M / 20°C	9.08	2.17	29
¿? mi / 25 °C	9.04	-	30

Se observa que los valores de los pK_a , son muy similares entre sí a pesar de haberse empleado diferentes escalas de actividades y temperaturas.

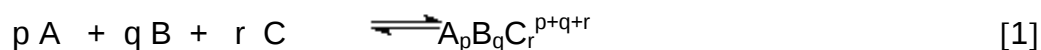
1.3. Complejos de V(V) – arginina

Después de realizar una exhaustiva revisión bibliográfica no se encontró ningún trabajo reportado acerca del sistema H^+ -V(V)- arginina.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Ley de acción de masas

En disolución acuosa, la interacción de varios reactivos, A, B y C para la formación de uno o varios complejos $A_pB_qC_r$, brevemente (p, q, r), según el esquema de reacción [1], se



Cuantifica en el equilibrio para cada especie involucrada por la ley de acción de masas (LAM) [2],

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

Aquí a , b , c y c_{pqr} son las concentraciones en equilibrio de los reactivos A, B C y de los complejos (p,q,r), respectivamente; β_{pqr} es la constante de equilibrio del complejo (p,q,r) y Φ_{pqr} el producto de los coeficientes de actividad para el complejo en cuestión.

2.2. Escala de actividades y constantes de estabilidad

Hace tiempo, se determinó experimentalmente que en disoluciones concentradas de una sal inerte los coeficientes de actividad de los reactivos y complejos permanecen constantes, siempre que la concentración de las especies reaccionantes y los productos mantenga un nivel inferior al 20 % de la concentración de los iones del medio iónico; lo que hace posible trabajar con concentraciones en lugar de actividades en las expresiones termodinámicas como la Ley de acción de Masas, la Ecuación de Nernst, etc. ²⁷ Por esto, en los últimos años se ha dado lugar a que en el estudio de equilibrios

complicados se haya impuesto el uso de la escala de actividades del medio iónico inerte.

De otra manera, en disoluciones acuosas la escala de actividades se considera el coeficiente de actividad como $\Phi_{pqr} = 1$ en la ecuación [2] conforme se disminuye notablemente la concentración (dilución infinita) y de forma análoga, en la escala de medio iónico inerte se define suponiendo que los coeficientes de actividad se hacen iguales a la unidad, según la composición de la disolución se acerca a la del medio iónico. Por lo tanto la Ley de acción de masas [2] se reduce a la ecuación [3].

$$C_{pqr} = \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [3]$$

Como es lógico, las constantes de equilibrio sólo tienen validez en la escala de actividades seleccionada.³¹

2.3. Medidas de *emf*(H)

La medida de *emf*(H) es el método más conveniente para la determinación de constantes de estabilidad debido a que permite medir al menos una de las concentraciones en equilibrio de las especies iónicas en disolución con gran exactitud y sin suposiciones. En este trabajo la concentración de los iones H^+ en equilibrio *h* se determino mediante la pila [4], donde REF = KCl 3.0 M / KCl 3.0 M, Hg_2Cl_2 / Hg, Pt;

$$REF // S / EV \quad [4]$$

S = disolución problema en equilibrio y EV = electrodo de vidrio.

A 25 °C el potencial (mV) de la pila [4] viene dado por la ecuación [5], siendo E_o el potencial normal y J, una constante relacionada con el potencial de la unión líquida //.

$$E = E_O + J h + 59.16 \log h \quad [5]$$

Ahora bien, en disoluciones que sólo contengan ácido o base fuerte, se cumple el balance de H^+ [6].³²

$$h = H + K_W h^{-1} \quad [6]$$

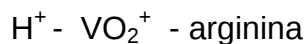
A $pH < 7$ se tiene que $h = H$ y la ecuación [5] se transforma en la [7].

$$E - 59.16 \log H = E_O + J H \quad [7]$$

En consecuencia, se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila [4], valorando una alícuota de la solución {H} por adiciones sucesivas de la disolución {OH}, hasta alcanzar el punto de equivalencia.³³

3. OBJETIVOS

En el presente trabajo se realizó el estudio de los sistemas



mediante medidas de fuerza electromotrices $emf(\text{H})$ 25 °C, utilizando como medio iónico inerte KCl 3.0 M, como parte de un proyecto que se está llevando a cabo en el Centro de Equilibrios en Solución (CES), sobre la formación de complejos entre el V(III), V(IV), V(V) y valencia mixta con distintos aminoácidos, con el fin de generar una base de datos válida en dicha escala de actividades.

Para llevar a cabo éste objetivo:

- Se estudió el sistema $\text{H}^+ - \text{HC}$, con el fin de determinar las constantes de acidez del ligando arginina.
- Así como también se estudió el sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \text{HC}$, con el fin de determinar las constantes de formación de los complejos formados.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos y disoluciones

- a. Calibración del material volumétrico (pipetas y buretas).
- b. Se usaron los siguientes reactivos.

Tabla 4. Reactivos y disoluciones empleadas en este trabajo.

Reactivos	Disoluciones	Método de preparación y análisis
KCl Merck p.a	Medio Iónico {mi}	disolución de medio iónico 3.0 M. Se empleo por pesada de KCl seco a 110 °C, dilución y aforo en atmósfera de N ₂
HCl ampolla Fixanal Riedel-de Haën 0.100M	Acido fuerte {H}	disolución de (K, H) Cl 3.0 M, se empleo por pesada y dilución del KCl, previa adición de la ampolla de HCl; se aforo y se normalizada frente a la solución básica {OH}
KOH ampolla Fixanal Riedel-de Haën 0.100M	Base fuerte {OH}	disolución de K(OH, Cl) 3.0 M, igualmente se preparo por pesada y dilución del KCl, previa adición de la ampolla de KOH, la disolución se aforo en atmósfera de N ₂ y normalizo frente a ftalato ácido de potasio (KHC ₈ H ₄ O ₄).
V ₂ O ₅ Merck p.a	Vanadio(V) {V}	esta disolución se preparo a partir de V ₂ O ₅ disuelto en KOH, en KCl 3.0 M, de igual manera por pesada y dilución del KCl, en atmósfera de N ₂ , la disolución resultante se valoro con una disolución de Fe(II) en H ₂ SO ₄ 1 M, y se normalizo vs KMnO ₄
Arginina Merck p.a	Ligando	La arginina se empleo por pesada directa del producto comercial seco
N ₂ libre de CO ₂		
Agua tridestilada		

4.2. Instrumentos de medida

En la **figura 6**, se muestra un esquema del equipo empleado.

- ✓ Potenciómetro Horiba F23.
- ✓ Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer pHC2401-8.
- ✓ Reactor de vidrio Metrohm EA 876-5.
- ✓ Baño - Termostato de agua fabricado en el CES.
- ✓ Material volumétrico calibrado.

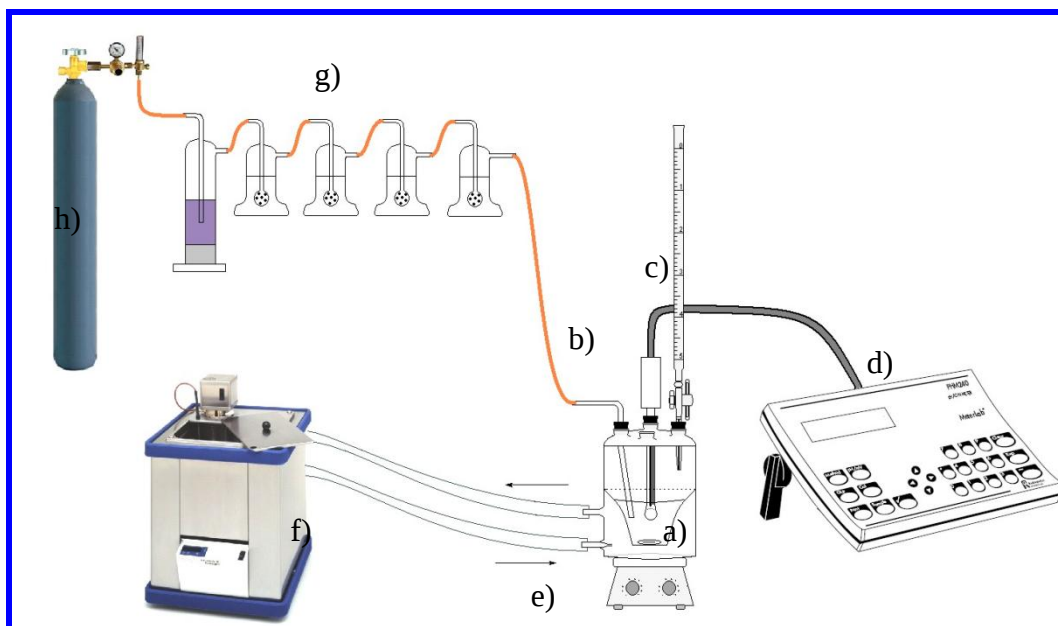


Figura 6. Esquema del equipo empleado. a) Celda de reacción. b) Electrodo de vidrio con referencia interna. Bureta para añadir reactivo. d) pHmetro. e) Sistema de agitación. Termostato de agua. g) Vasos lavadores. h) Bombona de gas.³⁴

4.3. Procedimiento de medida

Las medidas potenciométricas se realizaron valorando una disolución **S** contenida en un reactor, con alícuotas sucesivas de una disolución **T** añadidas desde una bureta. El reactor que se utilizó es un vaso cónico de vidrio Pirex de paredes dobles, que es termostatizado a 25.0 (1) °C, haciendo bombear agua desde un termostato 25.0 (1)°C, que está provisto de una tapa con varias bocas disponibles para el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y salida de gases.

La disolución del reactor se mantuvo constantemente agitada magnéticamente bajo atmósfera de N₂, libre de CO₂ y O₂, burbujeando el gas a través de una serie de frascos lavadores que contenían disoluciones de V(II) en medio ácido y en presencia de Zn(Hg), HCl 0.1 M, KOH 0.1 M y KCl 3.0 M, para que de esta manera se elimine el O₂, las impurezas básicas, las impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico, respectivamente. El operador y el equipo, se mantuvieron en un ambiente termostatizado a 25.0 (1) °C.

Los experimentos se llevaron a cabo en varias experiencias, las cuales constan de dos etapas sucesivas. La etapa 1 consistió en una titulación ácido-base para determinar los valores de los parámetros E_0 y J de la pila [4]. Para ello se colocó en el reactor una alícuota de 10.0 ml de la disolución **{KCl}** y 5.0 ml de **HCl** 100.0 mM, la cual fue valorada con la disolución de **{KOH}** desde una bureta hasta su neutralización, con un seguimiento de los potenciales en cada adición. Según el caso, se añadió la cantidad de ligando o metal y se procedió con la etapa 2.

En el estudio del sistema H⁺ - arginina, después de culminar la *etapa 1*, en la *etapa 2* se agregan cantidades pesadas del ligando y se añade entonces desde una bureta porciones de la disolución **{H}**, con la finalidad de determinar los valores de pK_a del ligando.

De esta manera se obtuvo el conjunto de datos [8], donde ns y np son, respectivamente, el nº de experimentos y el nº de puntos en cada experimento.

$$(H, C, E_o, J(v, E)_{np})_{ns}, \quad [8]$$

En el estudio del sistema $H^+ - V(V)$ - arginina, después de culminar la *etapa 1*, en la *etapa 2* se agrega una cantidad pesada del ligando y al disolverse éste completamente, se agrega un volumen de disolución de $V(V)$, añadiendo entonces desde una bureta porciones de la disolución $\{H\}$ ó bien de $\{OH\}$ según convenga, con la finalidad de determinar la estequiometria (p, q, r) y las constantes de estabilidad β_{pqr} de las especies formadas.

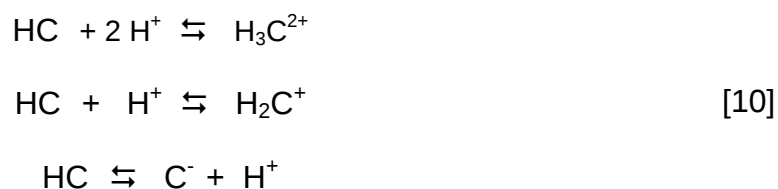
Fueron estudiadas las relaciones ligando-metal $R = 2, 4$ y 8 en la cual permaneció constante la concentración del metal en cada relación. De esta manera se obtuvo el conjunto de datos [9].

$$(H, B, C, E_o, J(v, E)_{np})_{ns}. \quad [9]$$

4.4. Niveles de reacción

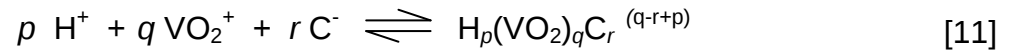
4.4.1. Sistema H^+ - arginina (HC)

Para el estudio del sistema H^+ - arginina, fue empleado el siguiente esquema de reacciones [10].



4.4.2. Sistema H^+ - VO_2^+ - arginina

Para el estudio del sistema H^+ - VO_2^+ - arginina, fue empleado el esquema de reacción general [11]



4.5. Tratamiento de los datos

Los datos se trataron por el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.³⁵

En la **etapa 1** se minimizo la función [12], a fin de obtener los parámetros E_o y J de la pila [4].

$$U = \sum (h - H)^2 \quad [12]$$

Para los datos de la **etapa 2** se analizó minimizando las funciones [13-20]

$$U_1 = \sum (\theta_C - \theta_C^*)^2 \quad [13]$$

$$\theta_C = (H - h) / C \quad [14]$$

$$U_2 = \sum (\theta_B - \theta_B^*)^2 \quad [15]$$

$$\theta_B = (H - h) / B \quad [16]$$

$$U_3 = \sum (\theta_{Bf} - \theta_{Bf}^*)^2 \quad [17]$$

$$\theta_{Bf} = (H - h - (\sum \sum p c_{p01} + \sum \sum p c_{pq0})) / (B - \sum \sum c_{p01}) \quad [18]$$

$$U_4 = \sum (\theta_{cf} - \theta_{cf}^*)^2 \quad [19]$$

$$\theta_{Cf} = (H - h - (\sum \sum p c_{p01} + \sum p c_{pq0})) / (C - \sum \sum c_{p01}) \quad [20]$$

donde θ_B y θ_C representan el n° medio de iones H^+ asociados por mol de $V(V)$ y arginina, respectivamente; θ_{Bf} y θ_{Cf} son las funciones de formación, las cuales consisten en separar las contribuciones de reacciones conocidas que ocurren en el sistema y que consumen o liberan protones, por ejemplo, las reacciones ácido-base del ligando y las reacciones de hidrólisis del metal, considerando entonces sólo las reacciones de formación de los complejos vanadio(V) - arginina. Las variables θ_B^* , θ_C^* , θ_{Bf}^* y θ_{Cf}^* representan los respectivos valores calculados según el modelo (p, q, r, β_{pqr}) de especies más probable.

Ahora bien, como la suma de mínimos cuadrados [13-20] pueden considerarse una función [21] de las nk constantes β_{pqr} y los nks errores sistemáticos en E_o y en

$$U = U((\beta_{pqr})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [21]$$

las concentraciones H , M y C , se puede buscar aquel modelo, que incluya todas las especies razonablemente posibles, variando sistemáticamente la combinación de constantes de equilibrio y errores, hasta alcanzar un valor mínimo de las sumas de mínimos cuadrados U o bien, de las respectivas dispersiones [16], donde ns es el n° de experimentos y $n = ns.np$, el n° de datos en cada uno de ellos.

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{n-nk}} \quad [22]$$

5. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1 Determinación de los parámetros de E_0 y J

Los datos de la **etapa 1** fueron tratados con el programa computación LETAGROP, minimizando la función [12], a fin de obtener los parámetros E_0 y J de la pila [4]. En la **Tabla 5**, se observa un experimento tipo.

$$U = \sum (h - H)^2 \quad [12]$$

Tabla 5. Datos de un experimento típico: $v_0 = 4.97$ mL de disolución de HCl 100.0 mM + 9.96 mL de KCl vs. v mL de disolución de KOH 1.00 mM. $E_0=396.36$ mV.

v / mL	E / mV
0.00	309.4
0.51	305.7
1.01	301.8
1.51	297.4
2.02	292.6
2.52	287.1
3.02	280.6
3.53	272.5
3.73	268.3
4.03	260.7
4.23	255.4
4.33	251.5
4.48	247.0
4.53	241.4
4.63	235.4
4.74	227.1
4.89	212.9
4.94	190.3

Se valoraron v_0 mL de la disolución **{H}** H_0 mM por adiciones sucesivas (v mL) de la disolución básica **{OH}** H_T mM. Primero, los datos $E(v)$ fueron tratados utilizando el método de Gran³⁶ [17], suponiendo $J = 0$, **figura 7**.

$$Y = [(v_0 + v) 10^{(E - J)/59.16}] = 10^{E_0/59.16} (v_0 H_0 - H_T v) \quad [17]$$

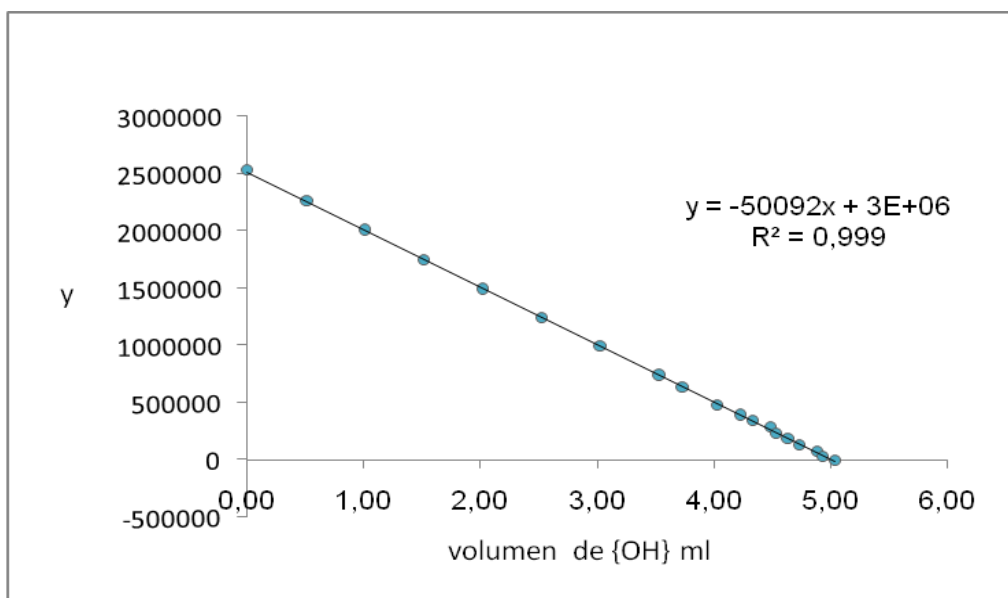


Figura 7. Función de Gran Y vs. v (mL) de KOH 1.0 mM.

A partir de la pendiente de la recta, se obtuvo un valor preliminar de E_0 , seguidamente todos los datos fueron ajustados mediante el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP, minimizando la función [12].

$$E_0 = 396.85 \quad J = 1.40 \quad (\text{valores ajustados por LETAGROP})$$

5.2. Sistema H^+ - arginina

La **figura 8** muestra los resultados de $\theta_c (-\log h)$, donde θ_c representa el número medio de protones asociados por mol de ligando, como también el diagrama de distribución de especies, obtenido empleando las constantes de acidez dadas en la **tabla 6**.

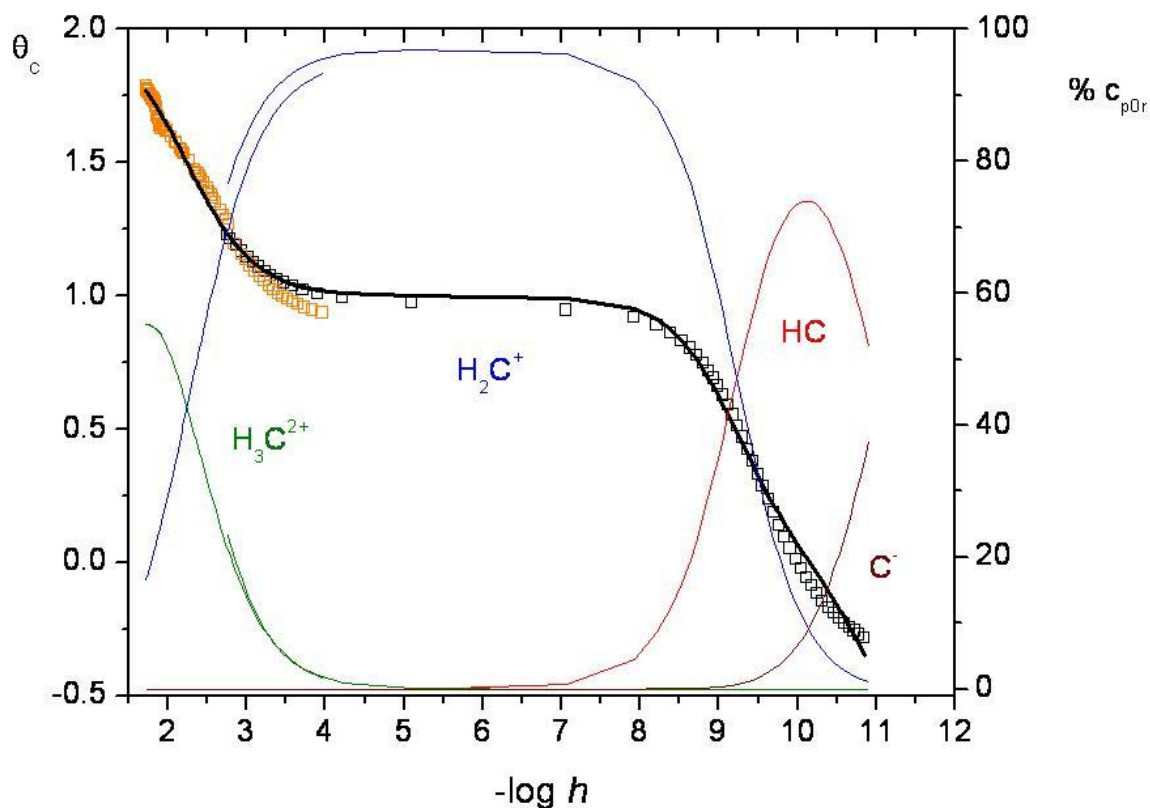


Figura 8. Datos de $\theta_c(pH)$ del sistema H^+ - arginina obtenidos en KCl 3.0 M, 25 °C, $C = 4mM$.

Como es usual, los puntos de la figura representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida suponiendo los valores de pK_a de la **tabla 6**. Se observa un buen ajuste del modelo teórico formado por las especies H_3C^{2+} , H_2C^+ , HC y C^- con los datos experimentales.

En el diagrama de distribución de especie representado en la **figura 8**, se observa la predominancia de la especie catiónica, H_2C^+ de la arginina en el intervalo $2.3 \leq pH \leq 9.5$. La especie H_3C^{+2} es mayoritaria en zonas ácidas $pH \leq 2.3$ y la especie básica (C^-) así como la especie en su forma HC y como *ion dipolar* $HC^\pm$ en equilibrio, dominan en la zona alcalina $pH > 9.5$.

Tabla 6. Valores de las constantes de acidez en términos del pK_a del sistema H^+ -arginina (HC) (KCl 3.0 M, 25 °C) obtenidas en este trabajo.

Especies	pK_a
$H_3C^{+2} \rightleftharpoons H_2C^+ + H^+$	2.24 (2)
$H_2C^+ \rightleftharpoons HC + H^+$	9.23 (2)
$HC \rightleftharpoons C^- + H^+$	11.05 (7)
$\sigma(\theta_c)$	0.03 ₅

La **tabla 7**, muestra a modo comparativo los valores de los pK_a reportados por otros autores y los encontrados en este trabajo.

Tabla 7. Valores de pK_a para la arginina reportados en la bibliografía en diferentes medios iónicos y temperaturas.

medio iónico / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
KNO ₃ 0.10M / 25°C	1.99	9.02	-	26
KNO ₃ 0.1M / 25° C	2.00	9.104	-	27
NaClO ₄ / 20° C	2.19	9.21	-	28
I = 0.01M / 20°C	2.17	9.08	-	29
¿? mi / 25 °C	-	9.04	-	30
KCl 3.0 M / 25 °C	2.24(2)	9.23(2)	11.05(7)	este trabajo

Se observa que los valores obtenidos en este trabajo son muy similares a los reportados en la bibliografía en otras condiciones del medio iónico y se obtuvo además el pK_{a3} , que no ha sido reportado por estos autores.

5.3. Sistema H^+ – V(V) – arginina

Las **figuras 9 - 10** presentan los datos experimentales del sistema H^+ - VO_2^+ - arginina ($n_s = 8$ experimentos, $n_p = 202$ puntos, $R = 2, 4$ y 8), en términos de $\theta_B(\log h)$, $\theta_c(\log h)$, respectivamente, según el esquema de reacciones [11].



Los puntos representan los valores experimentales y la línea de trazo continuo, las correspondientes curvas calculadas, suponiendo el modelo que mejor ajustó estos datos.

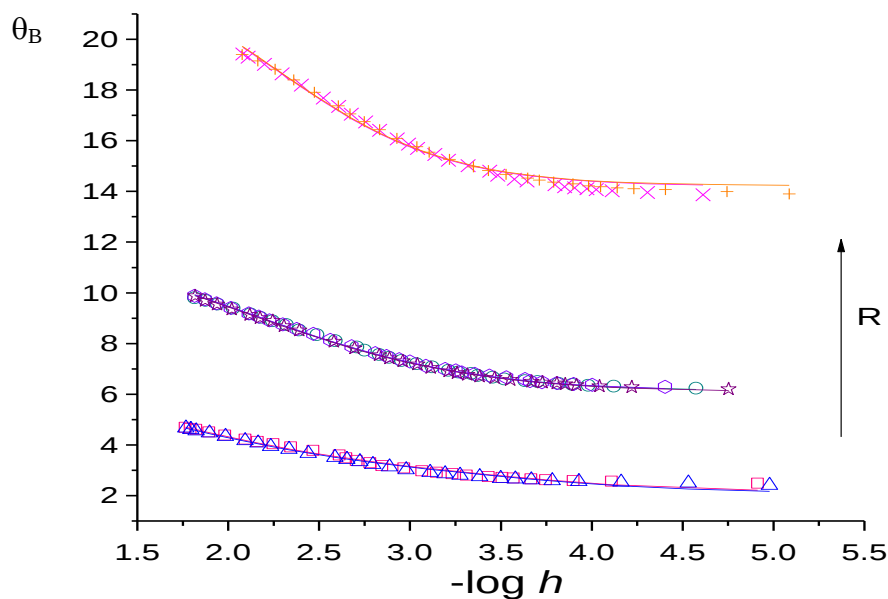


Figura 9. Datos $\theta_B(\log h)$ para el sistema H^+ - VO_2^+ - arginina (KCl 3.0 M, 25 °C) ($B = 5.0$ mM) y $R = 2, 4$ y 8 .

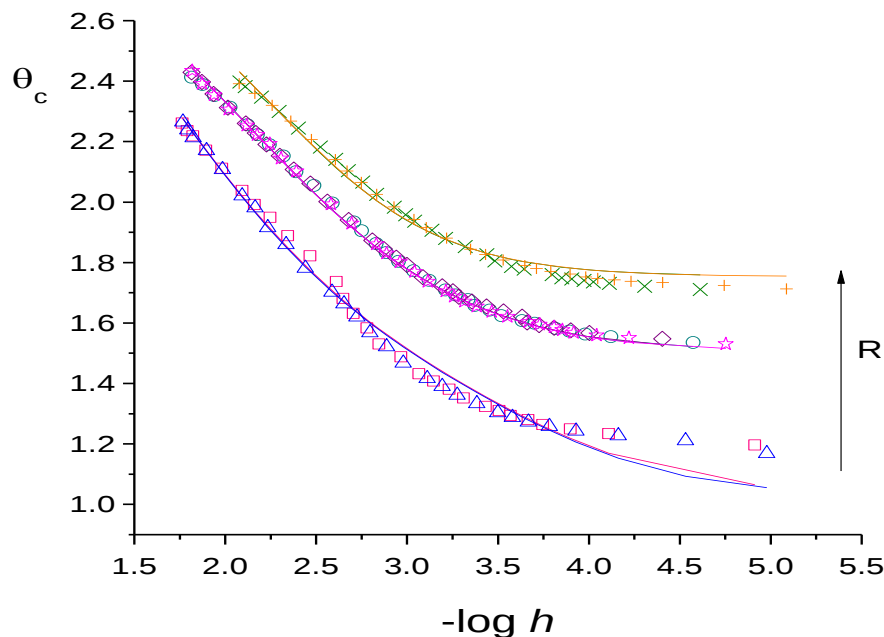


Figura 10. Datos $\theta_c(\log h)$ para el sistema $H^+ - VO_2^+ -$ arginina (KCl 3.0 M, 25 °C) ($B = 5,0$ mM) y $R = 2, 4$ y 8 .

En las figuras mostradas se observa que las curvas teóricas se ajustan muy bien con los datos experimentales para valores de $R > 2$. A medida que la relación metal ligando aumenta, el ajuste de las curvas mejora; esto puede atribuirse a la presencia de los decavanadatos que se forman a $pH > 3$, **figura 2**. El modelo de especies que mejor ajustó a los datos experimentales fue, $[H_2VO_2C]^{2+}$, $[HVO_2C]^+$, $[H_2VO_2C_2]^+$ y el hidroxocomplejo $(OH)VO_2(HC)$.

En la **tabla 8**, se muestran los valores de β_{pqr} de las especies encontradas y las correspondientes dispersiones (σ) de las diferentes funciones de formación analizadas.

Tabla 8. Valores de las constantes de formación para los compuestos $\beta_{p,q,r}$ del sistema $H^+ - VO_2^+ - \text{arginina}$, según el nivel de reacción [11].

Especies	p,q,r	Log β_{pqr}			
$[H_2VO_2C]^{2+}$	211	23.32 (7)	23.43 (6)	23.49 (5)	23.1(1)
$[HVO_2C]^+$	111	21.51 (4)	21.60 (3)	21.63 (4)	21.6(4)
$[H_2VO_2C_2]^+$	212	40.0 (1)	40.06 (2)	40.2 (1)	40.1(2)
$(OH)VO_2(HC)$	011	18.13 (6)	18.27 (5)	18.26 (6)	18.29(6)
$\sigma(\theta_B)$		0.081 ₁			
$\sigma(\theta_c)$			0.021 ₂		
$\sigma(\theta_{cf})$				0.067 ₉	
$\sigma(\theta_{Bf})$					0.096 ₈

La especie (0,1,1) fue formulada como el complejo $(OH)VO_2(HC)$ debido a las características altamente básicas del NH_2 del grupo guanino, **figura 11a**. Este grupo, a pH menores de 11.05 se encuentra totalmente protonado y se puede pensar que una molécula de agua en la esfera de coordinación del vanadio, es más ácida que este grupo NH_3^+ del grupo guanino, **figura 11b**, justificando así el OH en el complejo $(OH)VO_2(HC)$.

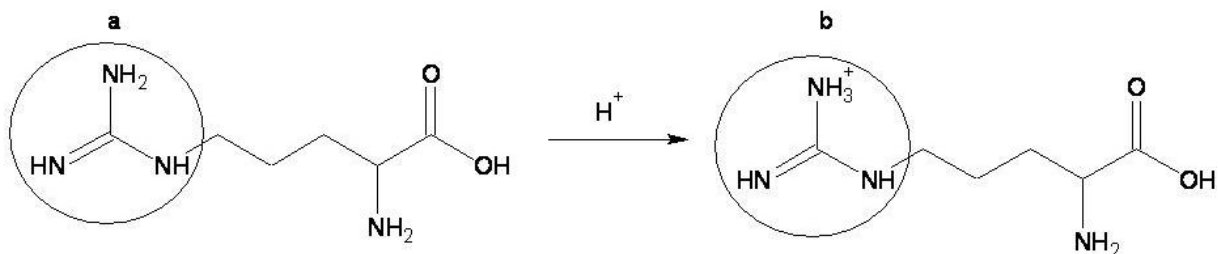


Figura 11. Estructura de la arginina señalando el grupo guanino; a) grupo amino desprotonado; b) grupo amino protonado.

A partir de las constantes dadas en la **tabla 7**, fueron contruidos los diagramas de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ \text{-VO}_2^+ \text{-arginina}$, **figuras 12-14**, para cada relación R empleada.

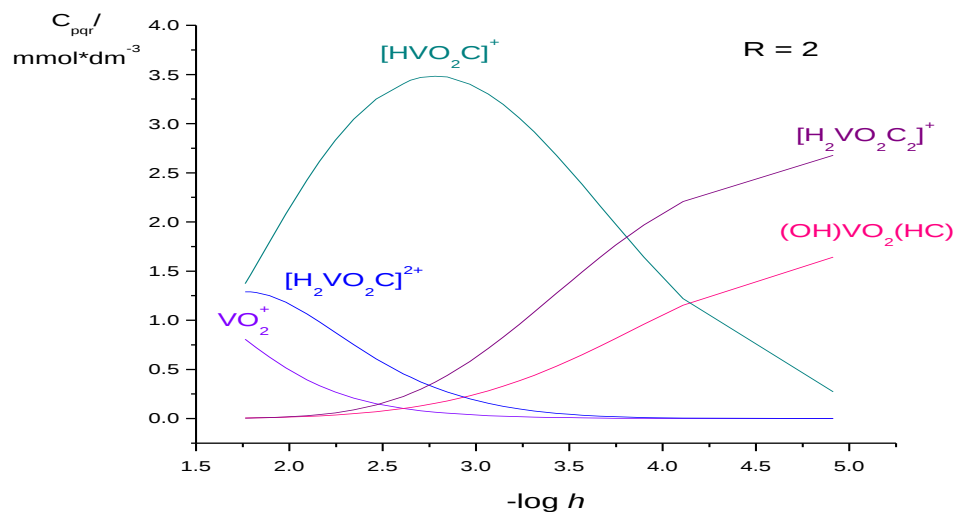


Figura 12. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ \text{-VO}_2^+ \text{-arginina}$ (KCl 3.0 M, 25 °C) $R = 2$.

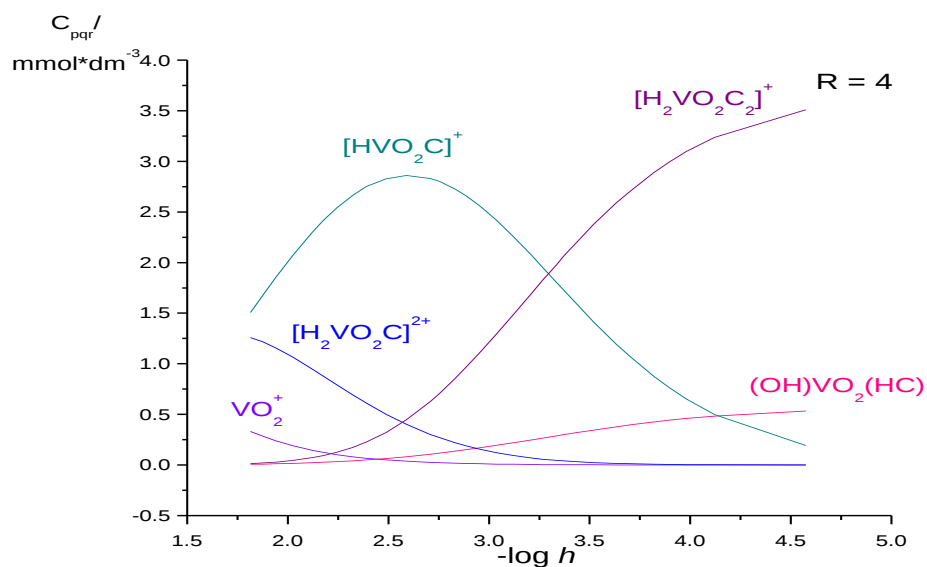


Figura 13. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2^{2+} - \text{arginina}$ (KCl 3.0 M, 25 °C) $R = 4$.

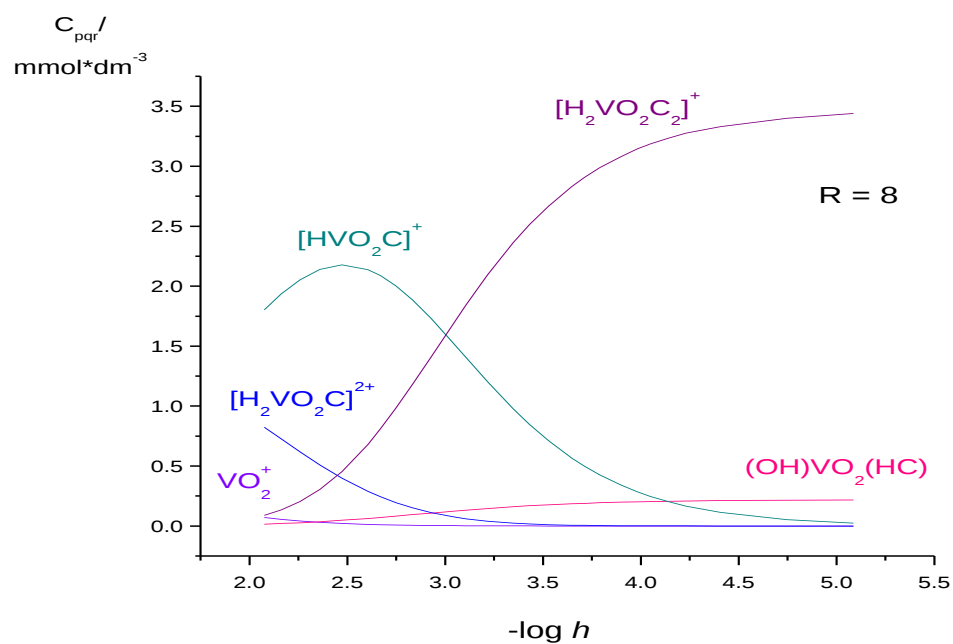


Figura 14. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2^{2+} - \text{arginina}$ (KCl 3.0 M, 25 °C) $R = 8$.

Se observa que en zonas ácidas $pH \leq 3$ la especie más abundante es $[HVO_2C]^+$, seguida en menor proporción el complejo $[H_2VO_2C_2]^{2+}$. A $pH \geq 3$ se observa la formación del complejo $[H_2VO_2C_2]^+$ y de la hidroxoespecie $(OH)VO_2(HC)$ siendo esta última la que se encuentra en menor abundancia.

A medida que se va aumentando el valor de R , disminuye la concentración del complejo $[HVO_2C]^+$ y aumenta la concentración de la especie $[H_2VO_2C_2]^+$. El resto de los complejos cambian ligeramente su proporción. En todos los casos se observa que la cantidad de metal libre es casi despreciable a medida que se aumenta la relación R .

En las **figuras 15-18** se presentan las estructuras propuestas para los complejos $[H_2VO_2C]^{2+}$, $[HVO_2C]^+$, $[H_2VO_2C_2]^+$ y el hidroxocomplejo $(OH)VO_2(HC)$ obtenidos.

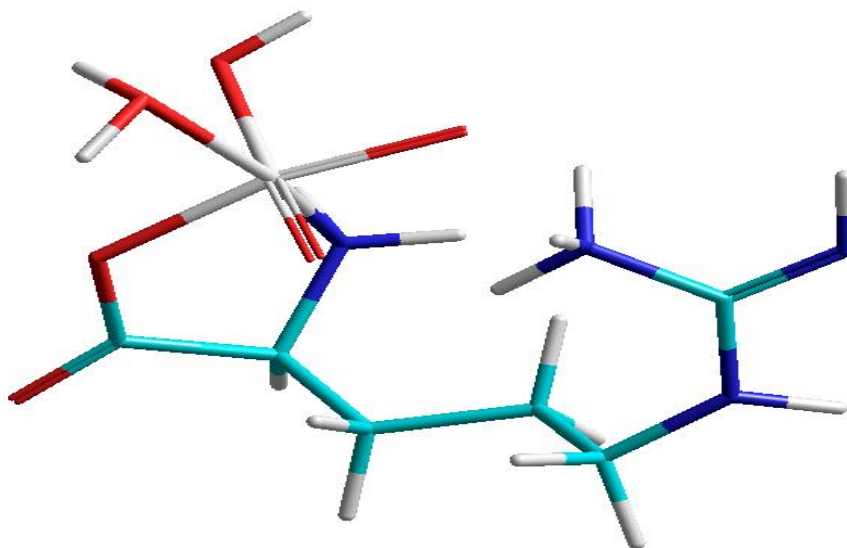


Figura 15. Estructura propuesta para la especie $(OH)VO_2(HC)$.

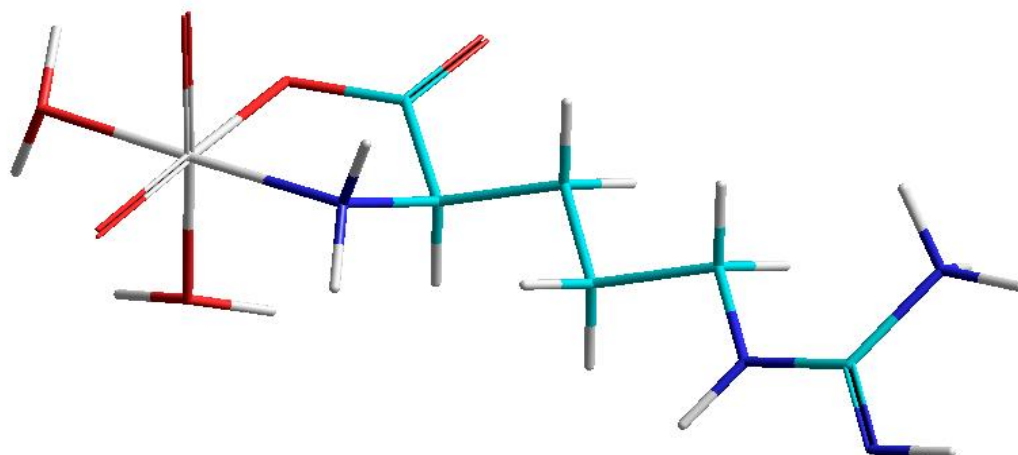


Figura 16. Estructura propuesta para la especie [HVO₂C]⁺.

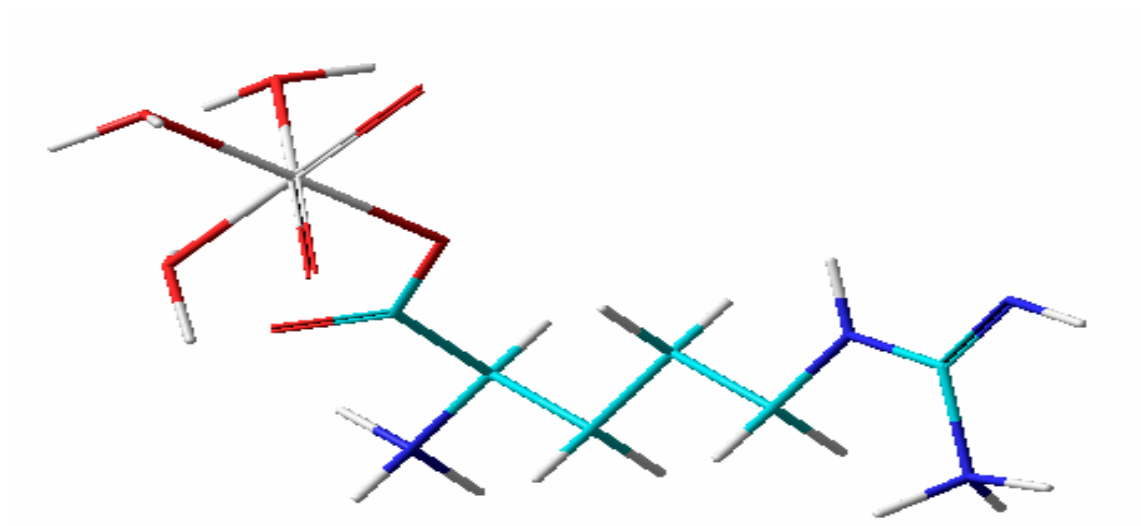


Figura 17. Estructura propuesta para la especie [H₂VO₂C]²⁺.

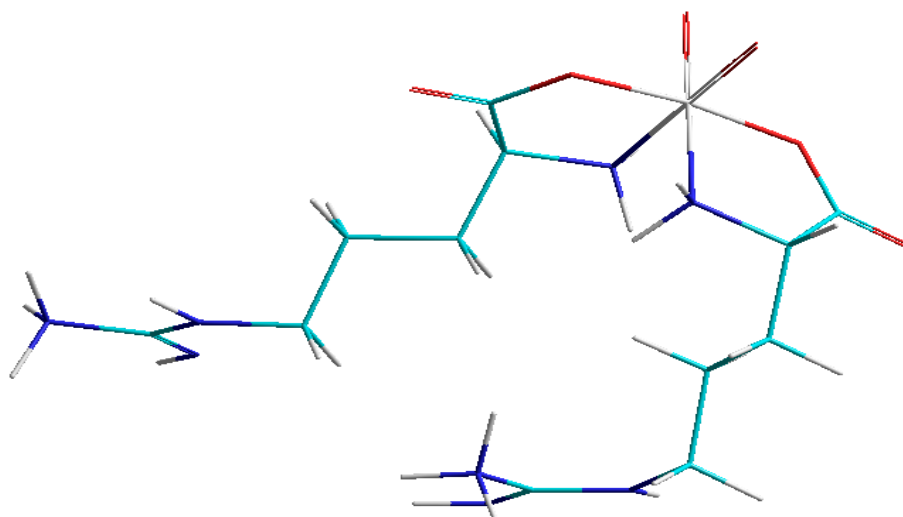


Figura 18. Estructura propuesta para la especie $[H_2VO_2C_2]^+$.

A modo comparativo la **tabla 9** resume, los valores de las constantes de formación de los sistemas $H^+ \cdot VO_2^+$ -arginina y $H^+ \cdot VO_2^+$ -histidina. En la **figura 19** se observan las estructuras de ambos aminoácidos; éstos son similares por la presencia de tres grupos aminos en el esqueleto carbonado.

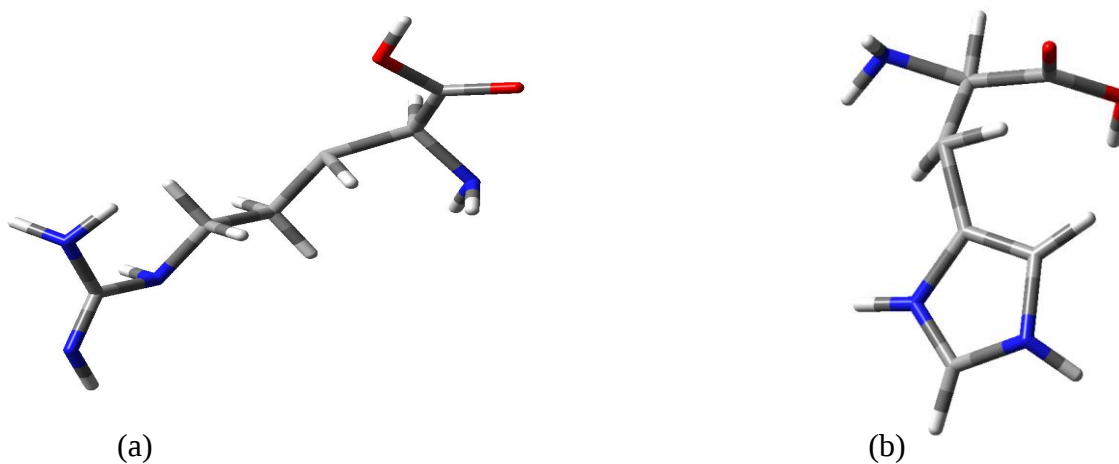


Figura 19. Estructuras comparativas, a) arginina y b) histidina.³⁷

Tabla 9. Tabla comparativa de los valores entre las constantes de formación para los sistemas $H^+ - VO_2^+$ - arginina y $H^+ - VO_2^+$ - histidina.

Especies	Log β_{pqr}	
	Arginina	histidina
$[H_2VO_2C]^{2+}$	23.43 (8)	24.56 (<25.16)
$[HVO_2C]^+$	21.69 (4)	23.36 (3)
$[H_2VO_2C_2]^+$	40.68 (7)	—
$(OH)VO_2(HC)$	17.6 (2)	—
$[VO_2C]$	—	18.75 (8)
$[OHVO_2C^-]$	—	11.68 (9)
$[H_5VO_2C_2]^{4+}$	—	37.45 (5)
$H_4(VO_2)_2C_2^{2+}$	—	49.52 (2)
$H_3(VO_2)_2C_2^{2+}$	—	46.02 (2)
$\sigma(\theta_c)$	0.026 ₆	0.034 ₁

Se observa que solo dos de los complejos se forman con estos dos aminoácidos, el $[H_2VO_2C]^{2+}$ y el $[HVO_2C]^+$, las constantes son bastante parecidas.

Solo con estos resultados de medidas de $emf(H)$ no puede darse una explicación acerca de la formación del resto de las especies mostradas en la tabla, que forma la histidina y no la arginina, se requeriría realizar medidas calorimétricas o bien cálculos teóricos, para poder interpretar la especiación obtenida en ambos sistemas.

6. CONCLUSIONES

- ✓ Se determinaron las constantes de acidez de la arginina mediante medidas de $emf(H)$, utilizando como medio iónico KCl 3.0 M y a 25 °C. El análisis de los datos con LETAGROP produjo los siguientes valores de pK_a : $pK_{H_3C}^{+2} = 2.24$ (2) $pK_{H_2C}^{+} = 9.23$ (2) y $pK_{HC} = 11.05$ (7).

- ✓ Se realizó el estudio empleando medidas de $emf(H)$ del sistema $H^+ - VO_2^+ -$ arginina donde se encontraron los complejos $[H_2VO_2C]^{2+}$, $[HVO_2C]^+$, $[H_2VO_2C_2]^+$ y $(OH)VO_2(HC)$ con las respectivas constantes de formación: $10^{23.43}$ (8), $10^{21.69}$ (4), $10^{40.68}$ (7) y $10^{17.6}$ (2), utilizando asimismo el programa LETAGROP.

7. BIBLIOGRAFIA

1. F.A. Cotton, G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada, Ed. Limusa, México, (1975), p. 841-849.
2. Ch. Baes, R. Mesmer, The Hydrolysis of cations, Jhon Willey & Sons, Nueva York (1976), p. 199.
3. D. Richens, C. Chem, The Chemistry of Aqua Ions, Jhon Willey & Sons, Toronto (1976), p 235.
4. D. Dyrssen, T. Sekine, *Acta Chem. Scand.*, 15, 399 (1961).
5. F. Brito, N. Ingri, *An. Fís. Quím.*, 56B, 165 (1959)
6. F. Rossotti, H. Rossotti, *Acta Chem. Scand.*, 10, 957 (1956).
7. F. Brito, *An. Fís. Quím. (Madrid)*, 62B, 123 (1966).
8. N. Ingri, F. Brito, *Acta Chem. Scand*, 13, 1971 (1959).
9. L. Pattersson, B. Hedman, I. Andersson, N. Ingri, *Chemica Scripta*, 22, 1254 (1983).
10. ML. Araujo, *Termoquímica del Vanadio(V) en Solución*, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, UCV (1991).
11. E. J. Baran, *J. Inorg. Biochem.* 80,1 (2000).
12. M. Lorena, *Complejos de Vanadio (IV) y aminoácidos sistema VO_2^+ - Acido Glutámico (KCl 3.0 M, 25°C)*, TEG., Esc. Química, Facultad de Ciencias, UCV (2006).
13. E. Pimentel y R. Ortiz, Tópicos de Genética, Editorial UAEM, Mexico 1^{era} Edición, pag 237-249 (2006).

14. Lehninger, Bioquímica, Ediciones Omega S.A, 7° ed., Barcelona, España (1983) y Bioquímica las Bases Moleculares De La Estructura y Función Celular. Ed. Omega Casanova Barcelona (1973).
15. A. Pérez, Complejos de V(V). Sistema VO_2^+ - α -alanina (KCl 3.0 M, 25 °C), TEG, Esc. Quím., Facultad de Ciencias, UCV (2007).
16. T. Mckee, J. R. Mckee. Bioquímica La Base Molecular De La Vida tercera Edición Mc GrawHill- Interamericana (2003).
17. Mary K. Campbell. Bioquímica. Publicado por Cengage Learning Editores, pag 675, (2004).
18. Dorland Staff, Rafael Luna Méndez. Dorland Diccionario Enciclopédico ilustrado de Medicina. Publicado por Elsevier España, pag 147 (2005).
19. Pagina web consultada:
<http://christianlobarede.cl/neosite/modules/news/article.php?storyid=75.15/5/2009>
 .
20. Ruza F. y col. Cuidados Intensivos Pediátricos. Capital Editores. Pag 1351 (2003).
21. Rolf Behrens y Loeser, Práctica de la Nutrición Enteral indicaciones, Técnicas y Cuidados Posteriores. Publicado por Elsevier España, Pag 23 (2004).
22. Manuel Hernández Rodríguez, Ana Sastre Gallego. Tratado de Nutrición. Ediciones Díaz de Santos. Pags 249-250 (1999).
23. Laura E. Matarese, Michele M. Gottshlich. Nutrición clínica Práctica. Editorial Elsevier España. Segunda Edición. Pag 104 (2004).
24. Michael janson. Corazón Sano. Ediciones Nowtilus. Pag 98 (2007).

25. Pagina web consultada:
http://scielo.isciii.es/scielo.php?pid=S021216112006000500003&script=sci_arttext&lng=es. 20/5/2009
26. Yamauchi, A. Odani, *Pure & Applied Chem.*, 68, 469 (1996).
27. O. Yamauchi, A. Odani, H. Masuda, *Inorg. Chim. Acta*, 198-200, 749 (1992).
28. D. D Perrin, *J. Chem. Soc.*, 3120; 3125 (1958).
29. A. Albert, *Biochem. J.*, 50, 690 (1952).
30. N. Li, E. Doody, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4184 (1952).
31. L.G. Sillén, Master Variables and Activity Scales, en *Advances in Inorganic Chemistry Series*, 65(3), 45 (1967).
32. Biederman G., Sillén L., *Arkiv. Kemi.*, 5, p. 425 (1952).
33. M.L. Araujo, *Contribución al Estudio de Complejos de Vanadio y aminoácidos en solución acuosa*, Trabajo de Ascenso Titular, (2007).
34. Matos J., *Complejos de Vanadio(IV) y Aminoácidos. Sistema VO^{2+} - valina (KCl 3.0 M, 25 °C)*. TEG, Esc. Quím., Fac. de Ciencias UCV (2007).
35. Sillén L., Warsquist O., *Arkiv. Kemi.*, **31** p. 315 (1962).
36. G. Gran, *Analyst*, 77, 661(1952).
37. HyperChem: Release 7.5 for Windows, HyperCube Inc. Nueva York (2004).

