

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



“ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS TERNARIOS DE VANADIO(III) CON 2,2’-BIPIRIDINA Y LOS COMPONENTES DEL PLASMA SANGUÍNEO DE BAJO PESO MOLECULAR”

Trabajo Especial de Grado presentado ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela, por la Br. Freddy I. Rojas, para optar al título de Licenciado en Química.

Caracas, Octubre de 2010

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

“ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS TERNARIOS DE VANADIO(III) CON 2,2’-BIPIRIDINA Y LOS COMPONENTES DEL PLASMA SANGUINEO DE BAJO PESO MOLECULAR”

Presentado por el Br. Freddy I. Rojas, C.I. 11.043.888; para aspirar al Título de Licenciado en Química, ha sido realizado en los laboratorios Centro de Equilibrios en Solución (CES) UCV y el Laboratorio de Equilibrios en Solución (LES) USB bajo nuestra dirección durante el año 2010 y con esta fecha autorizamos su presentación.

Dra. Mary Lorena Araujo

(Tutor)

Dr. Vito Lubes

(Tutor)

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

“ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS TERNARIOS DE VANADIO(III) CON 2,2'-BIPIRIDINA Y LOS COMPONENTES DEL PLASMA SANGUINEO DE BAJO PESO MOLECULAR”

Presentado por el Br. Freddy I. Rojas, C.I. 11.043.888; 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. Vito Lubes
(Tutor)

Dra. Soraya Taboada
(Jurado)

Dr. Carlos Chinae
(Jurado)

Resumen.

El presente trabajo experimental muestra el estudio de equilibrio en complejos ternarios de V(III), 2,2'-bipiridina(C) y ligandos(H_iL) derivados de ácido oxálico, ácido fosfórico, ácido cítrico y ácido láctico. Las medidas fueron realizadas en medio acuoso con KCl 3.0 M, 25 °C, atmósfera inerte de gas nitrógeno y monitoreadas con medidas de *emf(H)* al variar el pH de la mezcla con una titulación volumétrica con KOH. Los cálculos y diagramas de distribución se realizaron a través de los programas LETAGROP y HYSS. Resultando con las constantes de acidez de los ligandos: ácido oxálico (H₂L = ácido oxálico) H₂L/HL⁻ (-Log β_{p0r} 1.277(8)); H₂L/L²⁻ (-Log β_{p0r} 5.067(8)); ácido fosfórico (H₃L = ácido fosfórico) H₃L/H₂L⁻ (-Log β_{p0r} 1.44(1)), H₃L/HL²⁻ (-Log β_{p0r} 7.76(1)); H₃L/L³⁻ (-Log β_{p0r} 18.78(2)), ácido cítrico (H₃L = ácido cítrico) H₃L/H₂L⁻ (-Log β_{p0r} 3.009(3)); H₃L/HL²⁻ (-Log β_{p0r} 7.369(4)); H₃L/L³⁻ (-Log β_{p0r} 12.816(4)), ácido láctico H₃L/lac⁻ (H₃L = ácido láctico) (-log β_{p0r} 3.927(5)) y el sistema H⁺-2,2'-bipiridina (brevemente C) C/HC⁺ (log β_{p0r} 5.193(7)). Para los equilibrios V(III)-2,2'-bipiridina-ligando que se formaron con derivados de: ácido oxálico : [VCHL]²⁺ (log β_{pqr} 17.37(6)), [VCL]⁺ (log β_{pqr} 15.34(7)), V(OH)CL (log β_{pqr} 12.46(6)), [V(OH)₂CL]⁻ (log β_{pqr} 5.0(2)), [V(OH)₃CL]²⁻ (-log β_{pqr} 3.2(1)); ácido fosfórico: [VCH₂L]²⁺ (log β_{pqr} 11.47(3)), [VCHL]⁺ (log β_{pqr} 8.37(7)); ácido cítrico: [VCHL]⁺ (log β_{pqr} 9.63(1)), VCL (log β_{pqr} 6.92(4)), [V(OH)CL]⁻ (log β_{pqr} 1.87(9)), [V(OH)₂CL]²⁻ (-log β_{pqr} 5.3(2)) y ácido láctico: [VCL]²⁺ (log β_{pqr} 17.58(7)), [V(CL₂)⁺ (log β_{pqr} 18.0(1)), V(OH)₂CL (log β_{pqr} 12.02(7)), [V₂OC₂L₂]²⁺ (log β_{pqr} 32.7(4))

AGRADECIMIENTO Y DEDICATORIA.

Gracias a Dios, a mi Familia, a mi bella esposa Graciela y a mi dulce hija Jennifer.

Fuera que la vida nos muestra en ocasiones algunas dificultades que poco a poco son superables. Tengo que agradecer a mucha gente que ha estado a mi lado para mostrar lo valiosos de una amistad y el convivir con la primicia de mejorar.

Gracias a Mary Lorena Araujo por ser más que una guía se ha convertido en un ángel en muchos aspectos

Gracias a Vito Lubes, por prestar una nueva amistad y su apoyo.

Gracias a muchos amigos del IUT-RC que durante años me han impulsado a proseguir.

Gracias a algunas personas que se tropiezan con uno en la vida.....

Gracias al tiempo por dar tiempo.

Para ustedes este trabajo ... A todos Muchas Gracias.

INDICE DE CONTENIDO

SIMBOLOS i

1.	INTRODUCCION	1
1.1.	Generalidades	2
1.2.	Química del vanadio en medio acuoso	8
1.3.	Química del vanadio (III)	10
1.4.	Química de los ligandos	16
1.4.1.	Química del ácido oxálico y los oxalatos	16
1.4.2.	Química del ácido fosfórico y los fosfatos	18
1.4.3.	Química del ácido cítrico y los citratos	20
1.4.4.	Química del ácido láctico y de los lactatos	22
1.4.5.	Química de la 2,2'-bipiridina	24
1.5.	Complejos de V(III)	26
1.5.1.	Complejos de V(III) con el ácido oxálico	26
1.5.2.	Complejos de V(V) con el ácido fosfórico	26
1.5.3.	Complejos de V(III) con el ácido cítrico	27
1.5.4.	Complejos de V(III) con el ácido láctico	27
1.5.5.	Complejos de V(III) con la 2,2'-bipiridina	27
1.6.	Plasma sanguíneo-relación con los ligandos estudiados	28
2.	FUNDAMENTO TEORICO	29
2.1.	Reacciones reversibles y equilibrio químico	30
2.2.	Ley de acción de masas	32
2.3.	Escala de actividades y constantes de estabilidad	32
2.4.	Función de formación Z	36

3.	OBJETIVOS	37
3.1.	Objetivo general	38
3.2.	Objetivos específicos	38
4.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	39
4.1.	Reactivos, disoluciones e instrumentos de medida	40
4.2.	Medidas de $emf(H)$	43
4.3.	Procedimiento de medida.	44
4.3.1.	Sistema $H^+ - H_iL$ ($i = 1, 2, 3$)	44
4.3.2.	Sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_iL$ ($i = 1, 2, 3$)	44
4.4.	Análisis de los datos	45
5.	RESULTADOS Y DISCUSION DE RESULTAOS	47
5.1.	Constantes de acidez de los ligandos H_iL ($i = 1, 2, 3$)	48
5.1.1.	Sistema $H^+ - \text{ácido oxálico} (H_2L)$	48
5.1.2.	Sistema $H^+ - \text{ácido fosfórico} (H_3L)$	51
5.1.3.	Sistema $H^+ - \text{ácido cítrico} (H_3L)$	55
5.1.4.	Sistema $H^+ - \text{ácido láctico} (HL)$	58
5.1.5.	Sistema $H^+ - 2,2' - \text{bipiridina} (C)$	61
5.2.	Constantes de formación de los complejos ternarios	64
5.2.1.	Sistema $V^{3+} - 2,2' - \text{bipiridina} - \text{ácido oxálico}$	64
5.2.2.	Sistema $V^{3+} - 2,2' - \text{bipiridina} - \text{ácido fosfórico}$	70
5.2.3.	Sistema $V^{3+} - 2,2' - \text{bipiridina} - \text{ácido cítrico}$	74
5.2.4.	Sistema $V^{3+} - 2,2' - \text{bipiridina} - \text{ácido láctico}$	79
6.	CONCLUSIONES	83
7.	RECOMENDACIONES	86
8	BIBLIOGRAFIA	88

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Mapa con los principales productores de vanadio en el mundo.	5
Figura 2.	Anticuerpo formado por un Hapteno de vanadio y una cadena de amino acido.	6
Figura 3.	Diagrama de diversas especies de vanadio a distintos estados de oxidación distribuidos según el pH y el potencial de reducción.	8
Figura 4.	Distribución de las especies de zonas, del vanadio en función del pH y potencial a 25 °C en un medio iónico de 1 M.	9
Figura 5.	Espectro de absorción del $V_2(SO_4)_2$ (40 mM/ V(III))	14
Figura 6.	Especies del sistema del oxalato.	17
Figura 7.	Estructura del ácido fosfórico.	18
Figura 8.	Estructura del ácido cítrico.	21
Figura 9.	Estructura del ácido láctico y el anión lactato.	22
Figura 10.	Estructura de la 2,2'-bipiridina.	24
Figura 11.	Estructura del complejo $Cs[V^{III}_2(HPO_4)_2(PO_4)(H_2O)]$.	26
Figura 12.	Esquema del sistema de medidas de $emf(H)$.	42
Figura 13.	Datos de Z_C vs. pH del sistema H^+ - ácido oxálico en KCl 3.0 M a 25°C.	48
Figura 14.	Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - ácido oxálico en KCl 3.0 M a 25 °C.	50
Figura 15.	Datos de Z_C vs. pH del sistema H^+ - ácido fosfórico en KCl 3.0 M a 25°C.	51
Figura 16.	Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - ácido fosfórico en KCl 3.0 M a 25 °C.	53
Figura 17.	Datos de Z_C vs. pH del sistema H^+ - ácido cítrico en KCl 3.0 M a 25°C.	55
Figura 18.	Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - ácido cítrico en KCl 3.0 M a 25°C.	56
Figura 19.	Datos de Z_C vs. pH del sistema H^+ - ácido láctico en KCl 3.0 M a 25°C.	58
Figura 20.	Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - ácido láctico en KCl 3.0 M a 25 °C.	59
Figura 21.	Datos de Z_C vs. pH del sistema H^+ - 2,2'-bipiridina en KCl 3.0 M a 25°C.	61
Figura 22.	Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - 2,2'-bipiridina en KCl 3.0 M a 25°C.	62

Figura 23.	Datos de Z_B vs. pH del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_2L$ (H_2L = ácido oxálico). $R = 1:1:2$ y $1:2:1$. (KCl 3.0 M, 25 °C).	64
Figura 24.	Datos de Z_{Bf} vs. pH del sistema sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_2L$ (H_2L = ácido oxálico). $R = 1:1:2$ y $1:2:1$. (KCl 3.0 M, 25 °C).	65
Figura 25.	Datos de Z_C vs. pH del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_2L$ (H_2L = ácido oxálico). $R = 1:1:2$ y $1:2:1$. (KCl 3.0 M, 25 °C).	65
Figura 26.	Datos de Z_{Cf} vs. pH del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_2L$ (H_2L = ácido oxálico). $R = 1:1:2$ y $1:2:1$. (KCl 3.0 M, 25 °C).	66
Figura 27.	Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_2L$ (H_2L = ácido oxálico), $R=1:1:1$.	67
Figura 28.	Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_2L$ (H_2L = ácido oxálico), $R=1:1:2$.	68
Figura 29.	Diagrama de distribución de especies del $H^+ - V^{3+} - C - H_2L$ (H_2L = ácido oxálico), $R=1:2:1$.	68
Figura 30.	Datos de Z_C vs. pH del $H^+ - V^{3+} - C - H_3L$ (H_3L = ácido fosfórico). $R = 1:1:1$, $R = 1:1:2$ y $1:2:1$. (KCl 3.0 M, 25 °C).	70
Figura 31.	Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_3L$ (H_3L = ácido fosfórico), $R=1:1:1$.	71
Figura 32.	Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_3L$ (H_3L = ácido fosfórico), $R=1:1:2$.	72
Figura 33.	Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_3L$ (H_3L = ácido fosfórico), $R= 1:2:1$.	73
Figura 34.	Datos de Z_B vs. pH del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_3L$ (H_3L = ácido cítrico). $R = 1:1:2$ y $1:2:1$. (KCl 3.0 M, 25 °C).	74
Figura 35.	Datos de Z_{Bf} vs. pH del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_3L$ (H_3L = ácido cítrico). $R = 1:1:2$ y $1:2:1$. (KCl 3.0 M, 25 °C).	75
Figura 36.	Datos de Z_C vs. pH del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_3L$ (H_3L = ácido cítrico). $R = 1:1:2$ y $1:2:1$. (KCl 3.0 M, 25 °C).	75
Figura 37.	Datos de Z_{Cf} vs. pH del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_3L$ (H_3L = ácido cítrico). $R = 1:1:2$ y $1:2:1$. (KCl 3.0 M, 25 °C).	76
Figura 38.	Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_3L$ (H_3L = ácido cítrico), $R= 1:1:1$.	77
Figura 39.	Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_3L$ (H_3L = ácido cítrico), $R= 1:1:2$.	78
Figura 40.	Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_3L$ (H_3L = ácido cítrico), $R= 1:2:1$.	78
Figura 41.	Datos de Z_C vs. pH del sistema $H^+ - V^{3+} - C - HL$ (HL = ácido láctico). $R = 1:1:2$ y $1:2:1$. (KCl 3.0 M, 25 °C).	79

- Figura 42.** Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V^{3+} - C-HL$ (HL = ácido láctico), $R= 1:1:1$. 80
- Figura 43.** Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V^{3+} - C-HL$ (HL = ácido láctico), $R=1:1:2$. 81
- Figura 44** Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V^{3+} - C-HL$ (HL = ácido láctico), $R=1:2:1$. 81

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Estados de oxidación y estereoquímica del vanadio	3
Tabla 2.	Reacciones catalizadas por compuestos de vanadio	4
Tabla 3.	Valores de pK_a para los equilibrios ácido-base del ácido oxálico, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones.	18
Tabla 4.	Valores de pK_a para los equilibrios ácido-base del ácido fosfórico, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones.	19
Tabla 5.	Valores de pK_a para los equilibrios ácido-base del ácido cítrico, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones.	21
Tabla 6.	Valores de pK_a para los equilibrios ácido-base del ácido láctico, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones.	23
Tabla 7.	Valores de pK_a para el equilibrios ácido-base del sistema H^+ - 2,2-bipiridina, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones.	25
Tabla 8.	Equilibrios ácido-base del ácido oxálico (KCl 3.0 M a 25°C).	49
Tabla 9.	Valores comparativos de los pK_a del sistema H^+ - ácido oxálico, reportadas en la bibliografía, en KCl 3.0 M y los obtenidos en este trabajo.	50
Tabla 10	Contantes de acidez del sistema H^+ - ácido fosfórico (KCl 3.0 M a 25°C).	52
Tabla 11	Valores comparativos de los pK_a del sistema H^+ - ácido fosfórico, reportadas en la bibliografía, en KCl 3.0 M y los obtenidos en este trabajo.	54
Tabla 12	Contantes de acidez del sistema H^+ - ácido cítrico.	56
Tabla 13	Valores comparativos de los pK_a del sistema H^+ - ácido cítrico, reportadas en la bibliografía, en KCl 3.0 M y los obtenidos en este trabajo.	57
Tabla 14	Constantes de acidez del sistema H^+ - ácido láctico.	59
Tabla 15	Valores comparativos de los pK_a del sistema H^+ - ácido cítrico, reportadas en la bibliografía, en KCl 3.0 M y los obtenidos en este trabajo.	60
Tabla 16	Constantes de acidez del sistema H^+ -2,2'-bipiridina.	62
Tabla 17	Valores comparativos de los pK_a del sistema H^+ - 2,2-bipiridina, reportadas en la bibliografía, en KCl 3.0 M y los obtenidos en este trabajo.	63

Tabla 18	Logaritmo de las constantes de formación del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_2L$ (H_2L = ácido oxálico). (KCl 3.0 M 25 °C).	66
Tabla 19	Logaritmo de las constantes de formación del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_3L$ (H_3L = ácido fosfórico) (KCl 3.0 M 25 °C).	70
Tabla 20	Logaritmo de las constantes de formación del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_3L$ (H_3L = ácido cítrico) (KCl 3.0 M 25 °C).	76
Tabla 21	Logaritmo de las constantes de formación del sistema $H^+ - V^{3+} - C - HL$ (HL = ácido láctico) (KCl 3.0 M 25 °C).	80

SÍMBOLOS

H, B, C	Concentraciones totales (analíticas) de H^+ , vanadio(III), ligandos tipo C = 2,2'-Bipiridina L= ligando utilizado derivado de ácido oxálico o ácido fosfórico o ácido cítrico o ácido láctico
h, b, hc	Concentraciones en equilibrio de H^+ , V^{3+} , HC
β_{pqr}	Constante de estabilidad de un complejo $V^{3+}_p(HC^+)_q(L^j)_r^{3p+q-rj}$, brevemente (p,q,r)
β_{Pqr}	Constante de estabilidad de un complejo $V^{3+}_P(C)_q(L^j)_r^{3P-rj}$, brevemente (P,q,r)
P	$p + r - q$
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°	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
{C}	Disolución <i>madre</i> de 2,2'-bipiridina
{ V^{3+} }	Disolución <i>madre</i> de V(III)
{ H_iL }	Disolución <i>madre</i> de los ligandos
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
pH	$-\log H$

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
Z_B	Nº medio de H^+ asociados / mol de V(III)
Z_C	Nº medio de H^+ asociados / mol de ligando
ζ	Carga por átomo de vanadio
R	Relación estequiométrica en moles que indica como es la mezcla de Vanadio ³⁺ , 2,2'-bipiridina-ligando
()	Valores entre paréntesis que acompañan valores numéricos representan el error reportado en la última cifra.

1. INTRODUCCION

1.1. Generalidades

Los estudios de los elemento de coordinación a contribuido con grandes avances en el entendimiento de las diversas estructuras y comportamiento que tienen un buen número de sustancias. Dichas sustancias han sido reportadas desde el siglo XVII usadas principalmente como tintes de pinturas por los colores intensos y llamativos. Uno de los primeros investigadores que dio una gran contribución a elucidar los complejos de coordinación fue Alfred Werner (1893) el cual estableció como postulado que la mayoría de los elementos químicos presentan dos tipos de valencia, la primaria o unión ionizable, referido al número de oxidación y la secundaria o unión no ionizable, que se conoce como número de coordinación. Asimismo señala que los elementos tienden satisfacer lo mejor posible ambos valores. Señala que las valencias secundarias están dirigidas hacia posiciones definidas en el espacio concordando con lo ya fundamentado por J.H. Van't Hoff en 1874 dando bases a lo que hoy se conoce como estereoquímica.¹ Otro importante principio fue el aportado por Lewis con su modelo atómico, con el que plantea que el número de coordinación está definido por el número de pares de electrones que están unidos al átomo metálico dando a entender que la entidad de coordinación como cada uno de los grupos que están unidos al ión metálico. Fundamento que hoy es válido para definir el enlace de coordinación.¹

En la actualidad, partiendo de estos basamentos la esfera de coordinación primaria de un complejo está formada por los ligandos que se encuentran directamente unidos al centro metálico y el número de ligandos alrededor de la esfera de coordinación se conoce como en número de coordinación. Esto trae como consecuencia que la geometría depende de cuantos ligando rodean al centro metálico, el volumen de esté, la interacción estérica del ligando y densidad de carga eléctrica transferida desde los ligandos al metal.¹

En un caso más específico como es el del vanadio, de configuración electrónica $[\text{Ar}]4s^23d^3$. Descubierta originalmente por Andrés Manuel del Río en 1801, el cual lo bautizó en primer lugar como panchromium, después le asigno el nombre de Erythronium y por controversias de la época declino de su existencia. Por lo cual la ciencia se olvidó de este hasta que en 1831 cuando Nils Gabriel Sefström declaró su existencia, llamando finalmente al elemento vanadio que hoy ocupa el puesto número 23 de la tabla periódica dentro del grupo de los metales de transición.^{2,3} También en los complejos de vanadio se observan una gama de complejos que han llamado la atención por sus distintas a sus geometrías. Se puede notar en la **tabla 1** que son diversas debido a su variedad de número de coordinación.

Tabla 1. Estados de oxidación y estereoquímica del vanadio.⁴

Estado de oxidación	Número de coordinación	Geometría	Ejemplo
V^{-1}, d^6	6	Octaédrica	$V(\text{CO})_6^-$, $\text{Li}[\text{V}(\text{bipy})_3] \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
V^0, d^5	6	Octaédrica	$V(\text{CO})_6$, $V(\text{bipy})_3$
V^1, d^4	6	Octaédrica Piramidal	$[\text{V}(\text{bipy})_3]^+$ $n^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{V}(\text{CO})_4$
V^2, d^3	6	Octaédrica	$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{V}(\text{CN})_6]^{4-}$
V^3, d^2	3 4 5 6 7	plana Tetraédrica Bpt Octaédrica Bpp	$\text{V}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$, $\text{V}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_3]_3$ $[\text{VCl}_4]^-$ $\text{VCl}_3(\text{SMe}_2)_2$, $\text{VCl}_3(\text{NMe}_3)_2$ $[\text{V}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ $\text{K}_4[\text{V}(\text{CN})_7] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
V^4, d^1	4 5 6	Tetraédrica Pirámide Tetragonal Bpt Octaédrica	VCl_4 , $\text{V}(\text{Net}_2)_4$, $\text{V}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_4$ $\text{VO}(\text{acac})_2$, $\text{PCl}_4^+\text{VCl}_5^-$ $\text{VOCl}_2 \text{ trans}-(\text{NMe}_3)_2$ $\text{VO}_2(\text{rutilo})$, K_2VCl_6 , $\text{VO}(\text{acac})_2\text{pi}$
V^5, d^0	8 4 5 6 7	Dodecaédrica Tetraédrica Bpt Octaédrica Bpp	$\text{VCl}_4(\text{diars})_2$, $\text{V}(\text{S}_2\text{CMc})_4$ $(\text{C}_{3\text{w}})\text{VOCl}_3$ $\text{VF}_{5(\text{g})}$ Ve_6^- , V_2O_5 , $[\text{VO}_2\text{ox}_2]^{3-}$, V_2S_5 $\text{VO}(\text{Et}_2\text{NCS}_2)_3$

En la mayoría de los casos el vanadio es conocido por su aplicación en el campo de aleaciones como la de hierro para acero inoxidable o en mezclas de aluminio, titanio para cuerpos de motores, aleaciones de partes de rectores de fusión. En la mezclas con vidrios como agente para bloquear radiación infrarroja. En la producción de joyas de Alexandrita.^{2,3}

Tabla 2. Reacciones catalizadas por compuestos de vanadio.³

Oxidación selectiva de Alcanos y alquenos
Reducción catalítica selectiva NO _x con NH ₃
Oxidación de o-xileno y anhídrido ftálico
Amonio-oxidación de aromáticos y metil aromáticos
Oxidación selectiva de metanol a formaldehído
Oxidación de SO ₂
Descomposición de alcohol isopropílico
Oxidation of aliphatic and aromatic hydrocarbons
Foto- oxidación CO
Foto-isomerización de buteno
Oxidación parcial de metanol a formaldehído
Oxidación de H ₂ S
Síntesis de isobutil aldehído a partir de metanol y etanol
Oxidación selectiva de 4-metilanisole
Oxidación selectiva de p-metoxitolueno
Alquilación de aldehídos con metanol
Acoplamiento selectivo de metano
Síntesis de 2,6-dimetilfenol a partir de metanol y ciclohexanona
Síntesis de isobutil aldehído a partir de metanol y n-propil alcohol
Total oxidación de benceno
Deshidrociclodimerización de isobuteno a xileno
Polimerización de olefinas
Oxidación selectiva de alcanos con peróxidos
Deshidrogenación oxidativa de alcanos
Isomerización de m-xileno
Epoxidación de alquenos con peróxidos
Hidroxilacion de fenol
Conversión directa de metano a aromáticos

Otro importante y llamativo uso del vanadio es como catalizador, como se nota en la **tabla 2** y donde se pueden encontrar especies como V₂O₅ hasta el VCl₃ usadas

como catalizador. Por lo que vemos que las razones financieras para el estudio de este elemento y las diversas sustancias que lo contienen son muy amplias.

Tal vez el campo que ha sido más motivado es la búsqueda de nuevas maneras de obtención de vanadio puro, aunque su abundancia se estima en alrededor de 0.018 % no se encuentra de forma pura y se tiene que extraer de minerales diversos como Carnotita ($K(UO_2)(VO_4) \cdot 3H_2O$), Nattramina ($Pb_2Cu(V_4O_{13})$) y Vanadita $Pb_5Cl(VO_4)_3$. En las ultimas décadas se ha extraído al vanadio como subproducto en la obtención de hierro o aluminio a partir de Magnetita ($Ti-V-Fe_3O_4$) o Bauxita ($V-Fe-Al(OH)_3$, $Al_2Si_2O_3(OH)_4$), las cuales representan las fuentes principales de producción de moderna. Otra alternativa que es aprovechada se refiere a métalo-porfirinas de vanadio o cluster que son partes de petróleos pesados o carbono mineral, usada normalmente por países desarrollados cuando el valor del mercado lo permite.

Los principales productores mundiales de vanadio son Sudáfrica, Rusia, china y Estados Unidos. En la última década el comercio se ha duplicado y ha tenido un promedio de 55000 Toneladas/año sin contar que algunos países optan por reciclarlo en vez de extraerlo.⁵



Figura 1. Mapa con los principales productores de vanadio en el mundo. De izquierda a derecha se encuentran: Sudáfrica, Rusia, china y Estados Unidos.⁵

Hoy en día podemos notar que se ha incrementado su uso en el campo médico, no solo por las investigaciones debido a su toxicidad y posible tratamientos. Además se ha reporta nuevos estudios donde hay controversia en la inclusión de vanadio (sulfato de vanadilo) como suplemento dietético de atletas, en el cual se sospecha que podría haber un incremento de la masa muscular⁶ pero no está certificado. Otra publicación a pequeña escala dice que se puede aplicar para acondicionamiento de humanos a grandes altitudes⁷ para optimar su aclimatación a 3500 m sobre el nivel del mar, en donde se noto buenos resultados. Ciertos investigadores mencionan su potencial en el tratamiento de algunos tipos de cáncer, pero están a nivel de tratamiento de animales y cultivos de células en laboratorio.^{8,9} En estudios de anticuerpos se ha encontrado especie como los haptenos, que son sustancias de pequeño peso molecular que al unirse a péptido estimulan respuestas inmunes, un ejemplo tipo de un hapteno de di-vanadio se muestra en la **figura 2**.¹⁰ En la rama médica donde hay más publicaciones es la del uso de compuestos de vanadio en la terapia de diabetes tipo 2, donde se reportan disminución de glucosa en la sangre y mejora de páncreas al inhibir alguna enzimas.¹¹⁻¹⁴ Otros autores proponen el uso de las sustancias que contienen vanadio como co-tratamiento,¹⁵ afirmando que disminuye la dosis de insulina y/o prolonga el tiempo entre dosis.

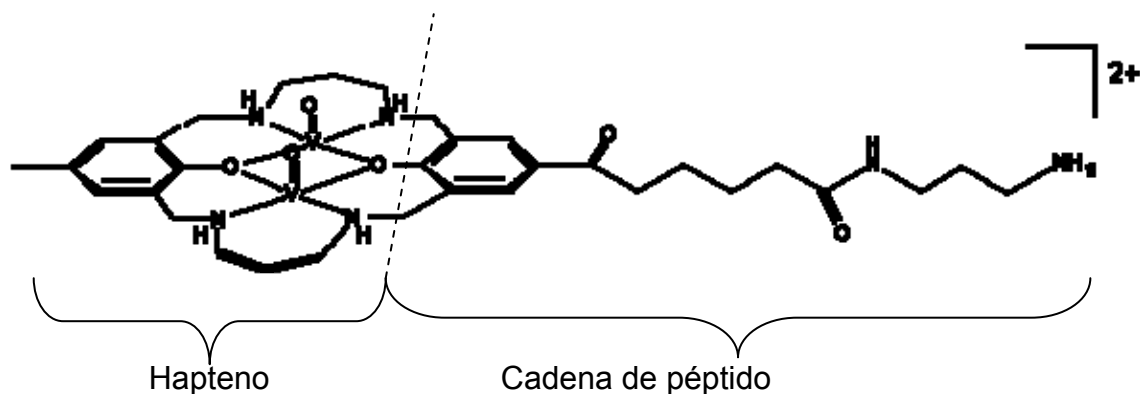
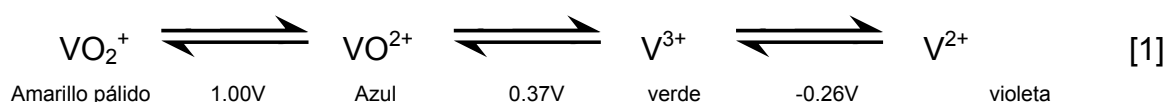


Figura 2. Anticuerpo formado por un Hapteno de vanadio y una cadena de peptido.¹⁰

Basado en estas evidencias es notorio que para los años futuros, se incrementara el uso, investigación y desarrollo de químicos que involucren vanadio en muchos campos como el médico y/o farmacológico. En una rama de la ciencia como el de equilibrio en solución se consigue simular muy bien los fluidos corporales, como el plasma que se comporta similar al agua. Debido a esto se puede contribuir en el entendimiento del comportamiento de complejos de coordinación de vanadio³⁺-2,2'-bipiridina con algunos compuestos comunes y de bajo peso molecular que pueden encontrarse en la sangre, como son: citrato, fosfato, oxalato y lactato. Estos estudios se conducen a través de titulaciones ácido-base de los ligandos y el metal en agua a 25 °C y usando como medio iónico KCl 3.0 M, para ser monitoreadas al medir *emf*(H). el análisis de los datos se realiza empleando el programa LETAGROP con el que se obtienen valores específicos de constantes de equilibrio para cada sistema estudiado. Esta valiosa información proporciona el comportamiento de los complejos ternarios de vanadio y sus ligando, primero demostrando su formación en intervalos específicos de pH, segundo permite discernir las mejores condiciones para aislar estas sustancias para estudio futuros por otras técnicas. Para la industria farmacológica brinda un conocimiento para decidir su nivel de absorción a los fluidos y órganos del cuerpo, que tan estable se comporta a lo largo del paso por el metabolismo, definir posibles métodos para introducir estas sustancias a seres vivos e incluso proponer procedimientos de desintoxicación en caso de ingerir estas sustancias de manera errónea. En los casos de tratamientos de diabetes tipo 2 donde se ha observado lo viable del V³⁺ en como fármaco se abren las puertas a un grupo de sustancias con potencial aplicación vía oral y que es soluble en medio acuoso.

1.2. Química del vanadio en medio acuoso

Aunque el vanadio se puede encontrar en estados de oxidación que van desde -1 hasta +5, en medio acuoso los más comunes son los estados de oxidación de V(II), V(III), V(IV), V(V), donde la mayor estabilidad se encuentran en los estados de oxidación más altos [1].



En la **figura 3**, se muestra el diagrama de Pourbaix, donde se muestra la estabilidad redox y equilibrios ácido-base del vanadio, en función del pH.

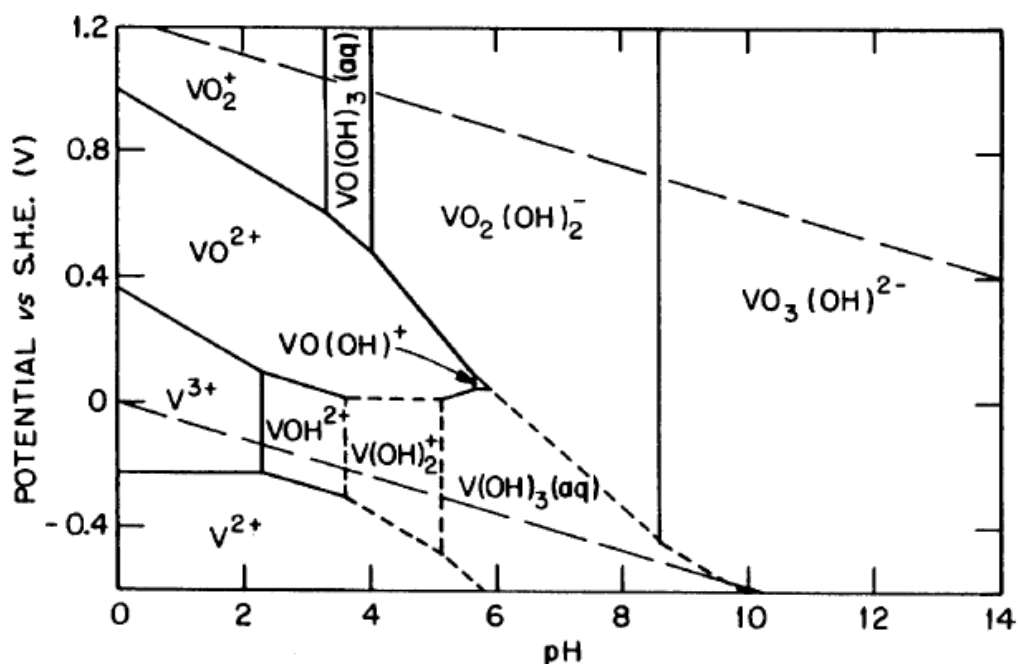


Figura 3. Diagrama de diversas especies de vanadio a distintos estados de oxidación distribuidos según el pH y el potencial de reducción.¹⁶

Otros autores muestran diagramas donde son aisladas algunas especies que son obtenidas a partir de dilución de V_2O_5 y que debido a una serie complicada de reacciones forman hidroxianiones y polianiones,³ **figura 4**, donde cada especie puede ser obtenida a un potencial y un pH determinado. De las especies formadas es posible ver decavanadatos que son muy estables.

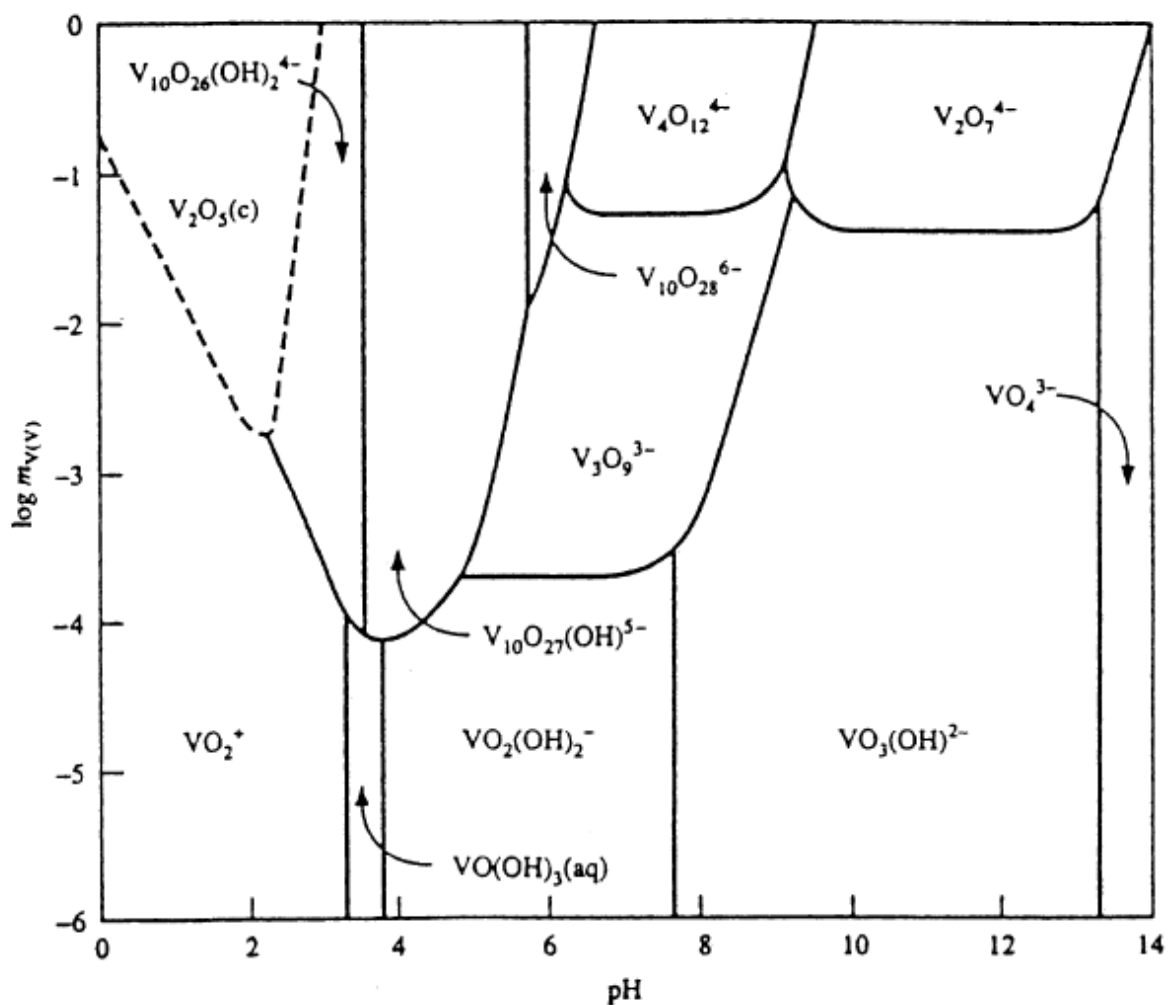


Figura 4. Distribución de las especies de zonas, del vanadio en función del pH y potencial a 25 °C en un medio iónico de 1 M.³

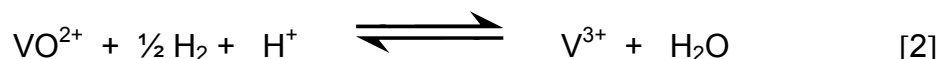
1.3. Química del vanadio (III) ¹⁷

El V(III) forma complejos con diferentes ligandos, por ejemplo, $[\text{V}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, $[\text{V}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{V}(\text{NCS})_6]^{3-}$, $[\text{VF}_6]^{3-}$, $[\text{V}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, etc. ^{18,19}

El óxido V_2O_3 es una sustancia refractaria de color negro, que se obtiene por reducción del V_2O_5 con hidrógeno o monóxido de carbono. Tiene estructura del corindón, pero es difícil obtenerlo puro, ya que adquiere una marcada tendencia a volverse deficiente de oxígeno sin cambio en la estructura; se reportan composiciones tan bajas como $\text{VO}_{1.35}$. El V_2O_3 es enteramente básico y se disuelve en ácidos para dar disoluciones del ión $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, brevemente V^{3+} , un ión d^2 de color azul y verde claro en HClO_4 y HCl 0.1 M, respectivamente, el cual se oxida lentamente al aire a V(IV) y en el caso del HClO_4 , formando además iones Cl^- . ⁴

Las disoluciones de V(III) se pueden obtener por reducción electrolítica a potencial controlado ⁴ o bien, reduciendo con hidrógeno en presencia de platino platinado, disoluciones ácidas de V(V) o V(IV). ¹⁸ El H_2 en estas condiciones es una excelente y limpia fuente de electrones para la preparación de bajos estados de valencia de sistemas que tenga un potencial normal redox por lo menos unos 200mV mayor que el sistema H^+/H_2 . ²⁰

El potencial normal del sistema V(IV)/V(III) es $E_o = 366 \text{ mV}$ (KCl 3.0 M, 25 °C), lo cual asegura una completa reducción, por ejemplo, del ión VO^{2+} a V^{3+} , según la reacción [2].



El ión $V(H_2O)_6^{3+}$ de simetría octaédrica posee dos bandas de absorción a 400 y 436 nm, determinadas en disoluciones de V(III) en NaCl 1.0 M con $\theta_B = 0$ (*vide infra*);²¹ estos máximos han sido atribuidos a las transiciones ${}^3T_{1g}^{(F)} \rightarrow {}^3T_{1g}^{(P)}$ y ${}^3T_{1g}^{(F)} \rightarrow {}^3T_{2g}$, originando un $\Delta_\infty = 19$ kj.²²⁻²⁴

Otro aspecto importante ha sido la observación en la naturaleza de ciertos organismos marinos invertebrados llamados ascidias (v. gr., *Phallusia mammillata*) que acumulan vanadio en su sangre.^{25,26} Lo más interesante es que estos animales acumulan vanadio con el estado de oxidación +3, que supuestamente debería ser muy inestable. Ello ha atraído la atención de muchos químicos bioinorgánicos, para tratar de entender la función de los complejos de vanadio(III) en la bioquímica de esta especie.²⁵ Algunos esfuerzos para revelar el rol de vanadio(III) en las ascidias, las funciones fisiológicas continúan siendo poco claras. Se han propuesto algunas funciones del vanadio en este integrante de la fauna marina, entre las cuales se incluye al vanadio como mediador de la asimilización del dióxido de azufre, la protección de microbios y otros depredadores, además se le atribuye funciones a la respuesta de histoincompatibilidad⁶ en la producción de peróxido y la biogénesis túnica. Aunque estos hechos representan términos metabólicos de vanadio(III) por si mismo no juegan un papel demasiado importante en la fisiología de las ascidias.²⁷

Henze en sus trabajos descubrió que ciertas *ascidias* acumulan V^{3+} en sus células sanguíneas.^{25,26} La *ascidia gemmata* contiene una concentración tan alta como 0,35 M de vanadio en las células de la sangre, lo cual corresponde 10^7 veces la concentración de vanadio en el agua del mar.

El gusano ventilador de la clase *polychaeta* contiene altos niveles de vanadio, al igual que el hongo *gemus amavadina*.²⁶ Esta acumulación del vanadio en estos organismos motivó a químicos bioinorgánicos y biólogos al estudio de estos animales,

donde se ha investigado la forma y el almacenamiento del vanadio en esos organismos y sus propiedades redox, para tratar de entender las posibles propiedades bioquímicas de este elemento.¹⁹

Los iones $[V(H_2O)_6]^{3+}$ y $[V(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ existen sólo en disoluciones fuertemente ácidas $pH < 1$ y a pH (1.0 – 3.5), respectivamente. Con el incremento del pH de la disolución ($1.0 < pH < 3.5$), el V(III) se dimeriza en la forma $[V_2(\mu-O)(H_2O)_{10}]^{4+}$. Este dímero muestra una banda de absorción en 430 nm ($\epsilon = 3000 \pm 50 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). El dímero en disoluciones acuosas favorece la forma de coordinación bis(μ -oxo) sobre la forma bis(μ -hidroxo). La formación del trímero $[V_3(OH)_8(H_2O)_{10}]^+$ y el tetrámero $[V_4(OH)_{12}(H_2O)_{12}]$ han sido propuestos a $pH > 5$, pero hasta ahora no han sido aceptadas del todo. La caracterización del estado sólido del $[V_3(\mu-O)]^{6+}$ y del $[V_4(\mu-O)_2]^{8+}$ hace pensar la posible existencia del trímero y tetrámero en disolución.²⁸

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

Los estudios de formación de complejos de vanadio(III) ha tenido mucha importancia recientemente, debido a las posibles aplicaciones de estos compuestos como agentes miméticos de la insulina oral, así como por algunas aplicaciones anticancerígenos.^{23,26}

A diferencia de los compuestos de V(V) y V(IV), los estudios de compuestos de V(III) con ligandos de interés biológico son muy escasos,²⁹ tanto por la susceptibilidad a la oxidación del V(III), como por la alta tendencia a hidrolizar de este ión.

Aunque se ha comprobado que los complejos de vanadio(III)-cisteína tienen efectos anticancerígenos importantes contra la leiomyosarcoma inducida en ratas,³⁰ sólo se tienen algunos reportes de un estudio cinético de la formación de complejos de V(II) y V(III) con cisteína,²⁵ así, como la preparación de un complejo bis(L-cisteinato) vanadato(III).³¹ La especiación química en solución acuosa de este sistema es muy poco conocida.³²

Castillo y Ramírez,³³ estudiaron mediante análisis elemental, susceptibilidad magnética, infrarrojo, espectro electrónico, los complejos de V(III) con la Gly, reportando la formación del complejo $VCl_3(GlyH)_3$, dónde el aminoácido actúa como ligando monodentado, coordinándose a través del grupo carboxílico.

Dos puntos de vista en términos de la acidez intracelular de las *ascidias* muestran que: cuando el *pH* intracelular es bajo, no se encuentra presente los compuesto no quelatados de vanadio (III)³⁴ cuando el *pH* es cercano al neutro, los compuestos quelatados de vanadio (III) están presente en el organismo vivo.³⁴

En el transcurso de los años han sido descubiertas tres clases de enzimas que depende del vanadio; la nitrogenasa, haloperoxidasa y el nitrato reductasa, que están presentes en la naturaleza y en otro tipo de organismos. El vanadio tiene la habilidad de producir efectos fisiológicos como la inhibición de enzimas fosfato- metabolizante, la estimulación de fosfamutasa - isomerasa y la actividad insulino mimética.^{29, 8, 35}

En la **figura 5** se observa el espectro de absorción de $V_2(SO_4)_3$ en función del *pH*. A *pH* 1.5 la banda de absorción del visible a 415 nm, es atribuída al los productos de hidrólisis del acuavanadio(III), a medida que se incrementa el *pH* de la solución intensidad de ésta banda se incrementa, su máximo se desplaza a regiones de menor energía. Este cambio en el máximo de absorción podría ser debido a un equilibrio entre la especie monomérica y la dimérica.³⁶

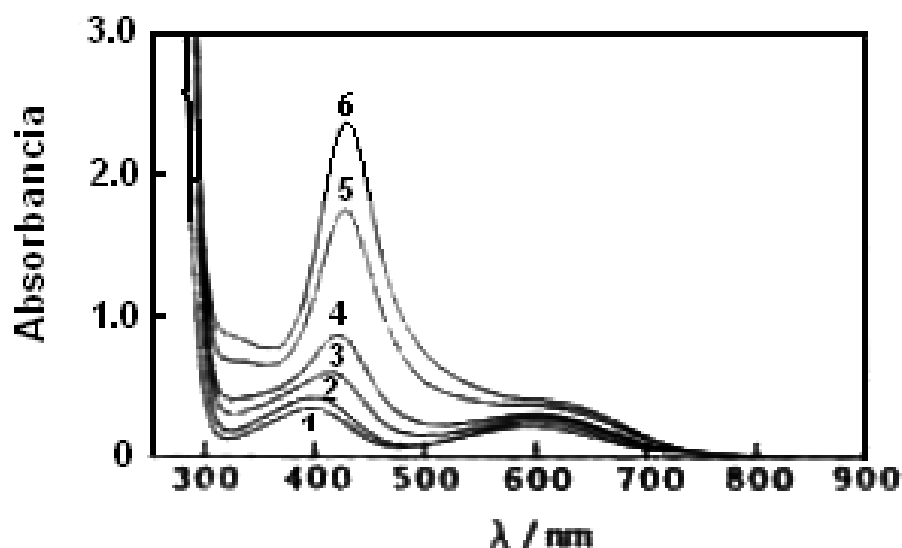


Figura 5. Espectro de absorción del $V_2(SO_4)_2$ (40 mM/ V(III)). *pH*: (1) 0.8, (2) 1.1 , (3) 1.5, (4) 1.7, (5) 2.0,(6) 2.2.³⁶

Padjowski²¹ ha asignado la intensa banda de absorción, observada a 425 nm y a *pH* 2.2, como una banda de transferencia de carga, perteneciente al complejo dímero de vanadio(III) con puente bis (-hidroxo).

Como el vanadio (III) posee 2 electrones en la capa 3-d y tiene orbitales d vacíos, se esperaba entonces que el complejo bis (-hidroxo) mostrara propiedades paramagnéticas, tal como es el caso de los complejos que se forman cuando metales como hierro +3, molibdeno +5, cromo +3 son hidrolizadas, en el caso de tener la formación de un complejo con enlaces -oxo el complejo debía ser diamagnético, esto es debido a la aptitud del oxígeno de formar enlaces, resultando estructuras con puentes M-O-M, por formación de un orbital común.²¹

Sin embargo Kan Kanamori³⁶ mediante un estudio con espectroscopia de Raman, comparando los espectro entre la solución de $V_2(SO_4)_3$ y una solución de $[V_2O(ttha)]^{-2}$ el cual es un complejo donde se conoce la existencia del enlace V-O-V, observó en $400-500\text{ cm}^{-1}$ tres distintas bandas, que son similares a la especie hidrolítica de vanadio(III), por lo que le permitió afirmar que el dímero hidrolítico es un -oxo complejo.

1.4. Química de los ligandos

Si consideramos al cuerpo humano un reactor químico donde se dan innumerable tipo de reacciones segundo a segundo, no se estaría lejos de la realidad. Cada célula y órgano predeterminado cumple un sin número de actividades y cuando examinamos más a fondo podemos encontrar una gran variedad de sustancias que son productos de metabolización del cuerpo y otras son consumida con los alimentos o medicamentos.

Para comprender un tanto mejor la factibilidad de formar los complejos de vanadio, 2,2'-bipiridina y ligandos provenientes de los equilibrios ácido-base de los ácidos: oxálico, fosforito, cítrico y láctico se mostrara un resumen de varios ejemplos de se reportan en literatura.

1.4.1. Química del ácido oxálico y los oxalatos

Los oxalatos, son sales o esteres de ácido oxálico (*brevemente* H_2L). Es muy común encontrar este ligando en los alimentos que se ingieren. Se halla en vegetales, legumbre, frutas, cereales, cerveza de raíz, chocolates, leche de soya, etc.³⁷ Otra evidencia de su presencia en el metabolismo son los conocidos cálculos renales. Producto de la precipitación de calcio y/o magnesio por oxalatos, fosfatos, carbonatos, ácido úrico, cistina.³⁸

El ácido oxálico o bien conocido como ácido etanodióico, recibe su nombre del griego oxalis = trébol por su presencia natural en esta planta donde fue descubierto por Wiegleb en 1776. Luego se encontró en una amplia gama de vegetales incluido algunas alimenticias como el ruibarbo las espinacas.³⁹

Es el diácido orgánico más simple, de fórmula: $\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$, soluble en alcohol y agua (102 g/l en agua a 20 °C); cristaliza en agua en forma dihidratado.³⁹

El ácido oxálico se obtiene hoy en día por calentamiento de formiato sódico (NaO_2CH) a 360 °C bajo liberación de hidrógeno, precipitando el ácido en forma de oxalato cálcico con leche de cal y finalmente se libera el ácido con ácido sulfúrico.^{39, 40}

El ión oxalato se comporta como un ligando bidentado. Los átomos de carbono se encuentran unidos entre sí por un enlace simple. La molécula es capaz de soportar una carga negativa, debido a que los átomos de oxígeno son atractores de electrones y la geometría de los orbitales sp^2 de los carbonos y la del orbital p de los oxígenos están alineadas permitiendo deslocalizar cargas por resonancia a lo largo del grupo carbonilo, y en la molécula **figura 6**.³⁹

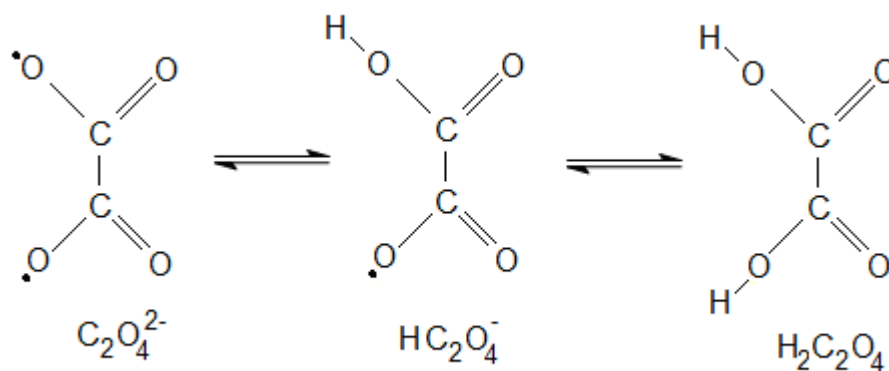


Figura 6. Especies del sistema del oxalato.³⁹

En la **tabla 3** reúnen los $-\log$ de las constantes de acidez, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y escala de actividades.

Tabla 3. Valores de pK_a para los equilibrios ácido-base del ácido oxálico, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones.^{41,49}

Condiciones experimentales	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
KCl 3.0 M/25°C	1.27(1)	3.93(4)	40
KCl 0.20 M / 25°C	1.14	3.85	42
KCl ? / 20 °C	1.2	3.8	43
KCl 0.15 M/ 37 °C	-	3.99	44
KCl 0.1 M/ 25 °C	-	3.86	45
KCl 0.20 M / 25 °C	1.20	3.82	46
KCl 3.0 M/25°C	1.24(2)	3.73(4)	47
KCl 3.0 M/25°C	1.22(2)	3.76(8)	48
KCl 3.0 M/25°C	1.20(1)	3.77(1)	49

Nota: algunas de las bibliografías no reporta los errores de los pK_a de la tabla

Se observa gran similitud entre los valores de los pK_a reportados, a pesar emplear escalas de actividades diferentes.

1.4.2. Química del ácido fosfórico y los fosfatos

El ácido fosfórico, a veces llamado ácido ortofosfórico, (*brevemente* H_3L) es un compuesto químico de fórmula H_3PO_4 , **figura 7**.³⁹

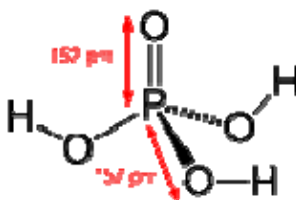


Figura 7. Estructura del ácido fosfórico.⁵⁰

El anión asociado con el ácido fosfórico se llama ión fosfato, muy importante en la biología, especialmente en los compuestos derivados de los azúcares fosforilados, como el ADN, el ARN y la adenosina trifosfato (ATP), donde puede actuar como puente entre estructuras o forma cadenas largas de fosfo-especies.

Este ácido tiene un aspecto líquido transparente, ligeramente amarillento. Normalmente, el ácido fosfórico se almacena y distribuye en disolución. Se obtiene mediante el tratamiento de rocas de fosfato de calcio con ácido sulfúrico, filtrando posteriormente el líquido resultante para extraer el sulfato de calcio. Otro modo de obtención consiste en quemar vapores de fósforo y tratar el óxido resultante con vapor de agua.⁵⁰

En la **tabla 4** se muestra el $-\log$ de las constantes de acidez, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico.

Tabla 4. Valores de pK_a para los equilibrios ácido-base del ácido fosfórico, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones.⁴¹

Condiciones experimentales	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
KCl 3.00 M/25 °C	1.25(1)	6.46(2)	11.55(2)	51
KCl 0.2 M/25 °C		6.63	11.48	52
KCl 0.1 M/ μ ?	1.93	6.79	11.69	53
KCl 0.16 M/25 °C	1.90	6.689	11.56	54
KCl 3.00 M/25 °C	-	6.77	-	55
KCl 3.00 M/25 °C	-	-	11.28	56
KCl 3.00 M/25 °C	-	6.279	-	57
KCl 1.00 M/25 °C	-	7.393	12.062	58
KCl 1.00 M/25 °C	-	6.70	-	59
KCl 0.15 M/37 °C	-	6.84	-	60
KCl 0.20 M/25 °C	1.68	6.40	11.18	61

Se observa diferencias entre los valores de los pK_a reportados, atribuido al empleo de escalas de actividades diferentes.

1.4.3. Química del ácido cítrico y los citratos

El nombre IUPAC del ácido cítrico es ácido 3-hidroxi-1,3,5-pentanotricarboxílico.⁵⁰

El ácido cítrico (*brevemente* H_3L) es un ácido orgánico tricarboxílico que está presente en la mayoría de las frutas, sobre todo en las frutas cítricas como el limón y la naranja. Su fórmula química es $C_6H_8O_7$.

Es un buen conservante y antioxidante natural que se añade industrialmente como aditivo en el envasado de muchos alimentos como las conservas de vegetales enlatadas.⁵⁰

En bioquímica aparece como un metabolito intermediario en el ciclo de los ácidos tricarboxílicos, proceso realizado por la mayoría de los seres vivos.⁶² El ácido cítrico es un importante producto metabólico constituyente del plasma sanguíneo.⁴⁹ Es un ligando potencialmente tetradentado y uno de los bioligandos más comunes.

La acidez del ácido cítrico es debida a los tres grupos carboxilos **-COOH** que pueden perder un protón en solución, **figura 8**. Si sucede esto, se produce un ión citrato. Los citratos son unos buenos controladores del *pH* de soluciones que se requieran acidificar. Los iones citrato forman sales llamadas con muchos iones metálicos. El citrato de calcio a temperatura ambiente, el ácido cítrico es un polvo cristalino blanco. Puede existir en una forma anhidra (sin agua), o como monohidrato que contenga una molécula de agua por cada molécula de ácido cítrico. La forma anhidra se cristaliza en el agua caliente, mientras que la forma monohidrato cuando el ácido cítrico se cristaliza en agua fría. El monohidrato se puede convertir a la forma anhidra calentándolo sobre 74°C.⁵⁰

Químicamente, el ácido cítrico comparte las características de otros ácidos carboxílicos. Cuando se calienta a más de 175°C, se descompone produciendo dióxido de carbono y agua y luego aparentemente desaparece.⁵⁰

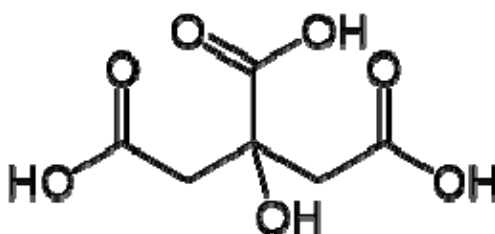


Figura 8. Estructura del ácido cítrico.⁵⁰

En la **tabla 5** se muestra las constantes de acidez, expresadas como pK_a reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico.

Tabla 5. Valores de pK_a para los equilibrios ácido-base del ácido cítrico, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones.⁴¹

Condiciones experimentales	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
KCl 3.0 M/ 25 °C	3.05(1)	4.36(2)	5.51(2)	51
KCl 0.2 M/25 °C	2.87	4.27	5.57	63
KCl 0.15 M/37 °C	-	4.23	5.51	64
KCl 0.10 M/25 °C	2.89	4.34	5.83	65
KCl 0.10 M/25 °C	2.94	4.37	5.72	66
KCl 0.10 M/25 °C	2.91	4.35	5.70	67
KCl 0.10 M/20 °C	3.08	4.39	5.49	68
KCl 0.10 M/15 °C	2.96	4.39	5.67	69
KCl 3.0 M/ 25 °C	3.04	4.36	5.45	70

Se observan algunas pequeñas diferencias entre los valores de pK_a reportadas, atribuidas al empleo de escalas de actividades diferentes.

1.4.4. Química del ácido láctico y de los lactatos

El ácido láctico (*brevemente* HL), o su forma ionizada, el lactato (del lat. *lac*, *lactis*, leche), también conocido por su nomenclatura oficial ácido 2-hidroxi-propanóico o ácido α -hidroxi-propanóico, es un compuesto químico que juega importantes roles en diversos procesos bioquímicos, como la fermentación láctica. Es un ácido carboxílico, con un grupo hidroxilo en el carbono adyacente al grupo carboxilo, **figura 9**, lo que lo convierte en un ácido α -hidroxílico (AHA) de fórmula $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$). En solución puede perder el hidronio y convertirse en el anión lactato.^{39, 50}

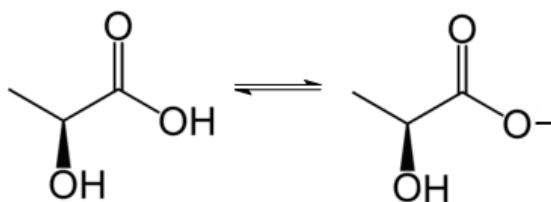


Figura 9. Estructura del ácido láctico y el anión lactato.⁵⁰

El ácido láctico es un quirómero, que posee dos isómeros ópticos. Uno es el dextrógiro ácido d-ácido láctico; o *l*-ácido láctico, se encuentra comercialmente en presentaciones de su mezcla racémica (cantidades idénticas de estos isómeros) se llama *d,l*-ácido láctico, siendo esta la forma más económica del producto. Las presentaciones donde se aísla a cada isómero son ofrecidas a alto costo pues los métodos de separación (usualmente cromatografía) y controles de calidad incrementan su valor.

El lactato o ácido láctico, es un producto orgánico que ocurre naturalmente en el cuerpo de cada persona. Además de ser un producto secundario del ejercicio, también es un combustible para ello. Se encuentra en los músculos, la sangre, y varios órganos.

En nuestro organismo siempre se encuentran pequeñas cantidades de ácido láctico en la sangre que oscilan entre 2,1 a 8,4 mg/dl o como se suele notar en el mundo del deporte (0,5-2,2 mmol/l). Cuando se activa el proceso de obtención de energía por medio de la glucólisis anaeróbica uno de sus resultados es la creación de ácido láctico. Esta molécula vuelve a ser absorbida por el organismo, principalmente por el hígado. Cuando se inicia una actividad física y se activa la quema de glucosa, cada molécula de glucosa se convierte en dos de ácido pirúvico si los requerimientos energéticos son muy altos (intensidad alta del ejercicio) esta molécula pasa a la glucólisis anaeróbica y da como resultado ácido láctico, en cambio si tenemos poca exigencias puede pasar junto con el oxígeno al ciclo de Krebs donde es convertida en energía.^{50, 62}

En la **tabla 6** se muestra los pK_a , reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico.

Tabla 6. Valores de pK_a para los equilibrios ácido-base del ácido láctico, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones.⁴¹

Condiciones experimentales	pK_a	Ref.
KCl 3.0 M/25 °C	3.94(2)	51
KCl 3.0 M/25 °C	3.94	70
KCl 0.2 M/20 °C	3.76	71
KCl 0.20 M/25 °C	3.58	72
KCl 0.10 M/25 °C	3.81	73
KCl 0.20 M/20 °C	3.739	74

Se observa diferencias entre los valores de los pK_a reportados, atribuido al empleo de escalas de actividades diferentes.

1.4.5. Química de la 2,2'-bipiridina

La 2,2'-bipiridina ó bipiridil ó α -bipiridil (*brevemente C*), es un compuesto químico de fórmula $(C_5H_4N)_2$. Es uno de los posibles dímeros de la piridina, comúnmente se abrevia *bipy*, *bpy* o *bipi*. Es un agente quelatante bidentado que forma complejos con muchísimos metales de transición. Los complejos de Ru y Pt con *bipi*, son fuertemente luminiscentes, y algunos tienen aplicación práctica.⁴

Es un ligando muy voluminoso, forma anillos de 2 y de 6 miembros, coordinándose a través del par de electrones libres del nitrógeno, **figura 10**.

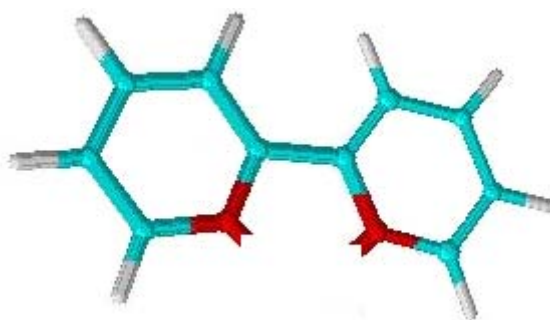


Figura 10. Estructura de la 2,2'-bipiridina.⁴

En estudio recientes se evidencia que algunos complejos de coordinación como $[V(C_{10}H_8N_2)_2F_2]BF_4$ ⁷⁵ o el $[V(C_5H_7O_2)(C_{10}H_8N_2)]ClO_4 \cdot CH_2Cl_2$ ⁷⁶ mostrando la factibilidad de obtener complejos iónicos con un centro metálico y de geometría octaédrica. En el campo farmacológico aunque se conoce más a la 2,2'-bipiridina por su toxicidad se han reportado estudio Pt y 2,2'-bipiridina en tratamientos contra la leucemia y cáncer en los pulmones.⁷⁷⁻⁷⁸, adonde el centro metálico interactúa con el ADN de las células cancerigenas solo en presencia de este ligando bidentado, dando la posibilidad a los

investigadores a usar esta sustancia en la preparación de medicamentos y si proporciona evidencias de posibles complejos con otros centro de coordinación pueden ampliar sus estudios futuros.

En la **tabla 7** se muestra los pK_a , reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico.

Tabla 7. . Valores de pK_a para el equilibrio ácido-base del sistema H^+ - 2,2-bipiridina, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones.⁴¹

Condiciones experimentales	pK_a	Ref.
KCl 0.15 M/37 °C	4.37	79
KCl 0.25 M/25 °C	4.43	80
KCl 0.05 M/10 °C	4.45	81
KCl 0.10 M/25 °C	4.40	82
KCl 0.10 M/23 °C	4.42	83
KCl 0.10 M/20 °C	4.47	84

Se observa diferencias entre los valores de los pK_a reportados, atribuido al empleo de escalas de actividades diferentes.

1.5. Complejos de V(III)

1.5.1. Complejos de V(III) con el ácido oxálico (H_2L)⁸⁵

Bricual y col.⁸⁵ estudiaron en el año 2004, el sistema $\text{H}^+ - \text{V(III)} - \text{ácidos dicarboxílicos}$ entre ellos el ácido oxálico, empleando medidas de *emf*(H), a 25 °C y en KCl 3.0 M, reportaron la formación de las especies: $[\text{VHL}]^{2+}$ ($-\log \beta_{\text{pqr}}$ 6.84), $[\text{VL}]^+$ ($-\log \beta_{\text{pqr}}$ 5.16), V(OH)L ($\log \beta_{\text{pqr}}$ 0.97), $[\text{V(OH)}_2\text{L}]^-$ ($-\log \beta_{\text{pqr}}$ 4.76), $[\text{VL}_2]^-$ ($-\log \beta_{\text{pqr}}$ 6.37), $[\text{V(OH)L}_2]^{2-}$ ($-\log \beta_{\text{pqr}}$ 1.6), $[\text{VL}_3]^{-3}$ ($-\log \beta_{\text{pqr}}$ 7.23), y $[\text{V(OH)L}_3]^{-4}$ ($-\log \beta_{\text{pqr}}$ 1.15).

1.5.2. Complejos de V(III) con el ácido fosfórico (H_3L)⁸⁶

R. Haushalter y col.⁸⁶ sintetizó complejos de V(III) empleando fosfato como ligando, y obtuvo polímeros con unidades hexa- y heptacoordinados, como el monómero $\text{Cs}[\text{V}^{\text{III}}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$, **figura 11**.



Figura 11. Estructura del complejo $\text{Cs}[\text{V}^{\text{III}}_2(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$.⁸⁶

La estructura del complejo presentada en la **figura 11**, es en un octaedro distorsionado de seis oxígenos donadores, con cinco $\{\text{PO}_4\}$ y una molécula de agua enlazada.

En el año 2006, F.L. Da Costa ⁷⁰ estudió la formación de los complejos entre el V(III) y el ácido fosfórico, reportando la formación de los complejos: $[\text{V}(\text{H}_2\text{L})]^{2+}$ ($\log \beta_{\text{pqr}} 1.01$), $[\text{V}(\text{HL})]^+$ ($-\log \beta_{\text{pqr}} 1.21$), $[\text{V}(\text{L})(\text{H}_2\text{L})]^-$ ($-\log \beta_{\text{pqr}} 0.4$) y $[\text{V}(\text{HL})_2]^-$ ($\log \beta_{\text{pqr}} 8.44$) obtenidas en KCl 3.0 M a 25 °C, utilizando medidas de *emf*(H) y medidas de UV-Vis.

1.5.3. Complejos de V(III) con el ácido cítrico (H_3L) ⁷⁰

En el año 2006, F.L. Da Costa ⁷⁰ estudió la formación de los complejos entre el V(III) y el ácido cítrico, reportando la formación de los complejos: $[\text{V}(\text{HL})]^+$ ($-\log \beta_{\text{pqr}} 1.27$), VL ($-\log \beta_{\text{pqr}} 4.62$), $[\text{V}(\text{HL})_2]^-$ ($-\log \beta_{\text{pqr}} 5.8$), $[\text{V}(\text{HL})(\text{L})]^{2-}$ ($-\log \beta_{\text{pqr}} 8.44$), $[\text{VL}_2]^{3-}$ ($-\log \beta_{\text{pqr}} 13.09$) y $[\text{V}(\text{OH})\text{L}_2]^{4-}$ ($-\log \beta_{\text{pqr}} 19.02$), obtenidas en KCl 3.0 M a 25 °C, utilizando medidas de *emf*(H).

1.5.4. Complejos de V(III) con el ácido láctico (HL) ⁷⁰

F.L. Da Costa ⁷⁰ en el 2006, estudió la formación de los complejos entre el V(III) y el ácido láctico, empleando medidas de *emf*(H) reportando la formación de las especies: $[\text{VL}]^{2+}$ ($\log \beta_{\text{pqr}} 0.06$), $[\text{VL}(\text{OH})]^+$ ($-\log \beta_{\text{pqr}} 2.28$) y $\text{VL}(\text{OH})_2$ ($-\log \beta_{\text{pqr}} 7.77$).

1.5.5. Complejos de V(III) con la 2,2'-bipiridina (C)

No existe referencia acerca de constantes de formación de complejos formados entre V(III)- 2,2'-bipiridina.

1.6. Plasma sanguíneo-relación con los ligandos estudiados

Algunos autores definen el plasma como la fracción líquida y a-celular de la sangre que aproximadamente es un 55% del volumen de ella.⁸⁷ El plasma está compuesto de un 90 % de agua y múltiples sustancias disueltas, de las cuales en su mayoría son proteínas (70%), sales inorgánicas (10%), metabolitos orgánicos y compuestos de desecho (20%). Aunque su viscosidad es 1.5 veces la del agua sigue comportándose como un solvente polar muy parecido al agua, por lo que es el responsable de transporta gases como N₂, CO y CO₂. Este último es responsable de mantener el pH del cuerpo humano en alrededor de 7.4. Se pueden considerar la presencia de otras sustancias como agente regulador de pH como algún amino-ácido o algún ácido fuerte pero su concentración por lo general es muy baja en comparación con el CO₂.

Por muchos años en el ramo de la medicina se han caracterizado y medido diversos componentes del plasma con la intención de establecer que tan saludable se encuentra una persona. De aquí que se han desarrollado las medidas de algunas sustancias en específico. Por ejemplo en el caso particular de los fosfatos se encuentra que se reportan que en plasma un grupo de fosfatos orgánicos normalmente conocido como fosfolípidos con un valor de 280 mg/dl⁸⁷ mientras que el inorgánico puede variar, para personas adultas es de 2.5 a 4 mg/dl y en infantes de 4- 7.5 mg/dl.⁸⁸ En el caso del ácido cítrico para adulto el valor es de 1.7 a 2.5 mg/dl e infantes es de 2.0 a 3.4 mg/dl.⁸⁸ Para el ácido láctico se encuentra que algunas referencias dicen que oscila de 2.1 a 8.4 mg/dl⁸⁸ mientras que otras fuentes dan un valor único de 10 mg/dl.⁸⁷ Para los oxalatos se considera que valores por debajo de 15.8 mg/dl (1.8 mM/l) es aceptable.⁸⁹

2. FUNDAMENTO TEORICO

2.1. Reacciones reversibles y equilibrio químico

En 1798 el químico Claude Berthollet (1748-1822) observó un interesante fenómeno que consistió en que al poner a reaccionar Na_2CO_3 más CaCl_2 formaba NaCl y CaCO_3 y al invertir el sentido de la reacción e iniciar con $\text{NaCl} + \text{CaCO}_3$ se obtuvo Na_2CO_3 y CaCl_2 . Este hecho condujo a desarrollar la teoría de reversibilidad y equilibrio escribiendo mostrada en la ecuación [3].⁹⁰



De esta manera se abrieron las puertas, a un conjunto de planteamientos importantes a lo largo de la historia como lo son:

- El principio de Le Châtelier: *Cuando se perturba un sistema en equilibrio el sistema reacciona para restablecer el equilibrio.*⁹⁰
- En el equilibrio la energía libre de Gibbs se hace cero.*⁹⁰

$$\Delta G = 0 = \Delta G^0 + RT \ln \beta \quad [4]$$

- Ley de acción de masas.* Estableciendo de esta forma la conocida constante de equilibrio.

Este principio establece que para una reacción reversible en equilibrio y a una temperatura constante, una relación de múltiplo de concentraciones de reactivos ($[\text{A}]$, $[\text{B}]$, etc.) y de los productos ($[\text{C}]$, $[\text{D}]$, etc.) tienen un valor constante.⁹⁰

$$K = \frac{[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b} \quad [5]$$

Cuando se plantea la ecuación [5] se tiene que considerar que para soluciones diluidas, la actividad y la concentración se consideran iguales, lo que permite trabajar con directamente con concentraciones en lugar de actividades.

a. *Establecimiento de una constante de equilibrio para el agua.*

$$K_w = [H^+].[OH^-] = 1 \times 10^{-14} \quad [6]$$

b. *Ecuación de Henderson-Hasselbalch.*⁹¹

$$pH = pK_a + \text{Log} \frac{[A^-]}{[HA]} \quad [7]$$

$$pOH = pK_b + \text{Log} \frac{[BH^+]}{[B]} \quad [8]$$

c. *Diagramas de distribución de especies.*⁹¹

Definidos por la relación matemática del coeficiente de distribución α ;⁹¹ donde, por ejemplo, si se trata a una especie acida (HC) el este coeficiente estaría definido por:

$$\alpha_{HC} = \frac{[HC]}{[C]} = \frac{[H^+]}{([H^+] + K_{HC})} \quad [9]$$

y para la especie es la base conjugada (C⁻)

$$\alpha_C = \frac{[C^-]}{[C]} = \frac{K_{HC}}{([H^+] + K_{HC})} \quad [10]$$

Como se nota este trabajo de Berthollet dio inicio a un campo en la química que es muy amplio y extenso. Dando pie a que a que innumerables investigaciones surgieran y se sigan desarrollando.

2.2. Ley de acción de masas ⁹²

La interacción de varios reactantes **H**, **B** y **C** para formar uno o varios complejos de forma $H_p B_q C_r$, brevemente (p, q, r), según la reacción de equilibrio [11], en disolución acuosa, se cuantifica a través de la ley de acción de masas (LAM) [12], donde h , b , c son las concentraciones en equilibrio de los reactivos H, B, C y c_{pqr} , β_{pqr} y ϕ_{pqr} representan la concentración, la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p, q, r), respectivamente.



$$c_{pqr} = \phi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [12]$$

2.3. Escala de actividades y constantes de estabilidad ⁹²

Experimentalmente se ha determinado que en disoluciones concentradas de una sal inerte ($NaClO_4$ 3.0 M, KCl 3.0 M) los coeficientes de actividad de los reactivos y complejos permanecen constantes, siempre que sus concentraciones se mantengan a un nivel inferior al 20 % de la concentración de los iones del medio iónico.⁹³ Esto

conlleva al uso de concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas como la LAM, debido a esta forma más simple de las ecuaciones que describen el comportamiento de los equilibrios de formación de complejos, el método del medio iónico inerte se utiliza regularmente. De tal manera que, de forma similar al caso tradicional de la escala de actividad del agua como disolvente, donde se supone que los coeficientes de actividad se aproximan a la unidad conforme la composición de la disolución se acerca a la del agua pura, se pueden definir nuevas escalas, denominadas escalas de actividad del medio iónico, donde se considera que los coeficientes de actividad también se aproximan a uno, conforme la composición de la disolución se acerca a la del disolvente y así se tiene que en la ley de acción de masas [12], $\Phi_{pqrs} = 1$.⁹³

La estabilidad de los iones complejos es un tema de gran interés, ya que explica la química de las disoluciones en las que estos se encuentran y determina las especies que pueda haber en ellas.

Las propiedades de los iones metálicos en disolución dependen de la naturaleza de los grupos ligantes que los rodean.

Las reacciones que forman los complejos metálicos, generalmente, ocurren en etapas sucesivas, de tal manera que cada una de ellas posee una constante de equilibrio K_i . Las constantes de equilibrio sucesivas K_i son denominadas constantes de estabilidad, porque cuanto mayor sea su valor, tanto mayor será la concentración del complejo al alcanzar el estado de equilibrio, es decir, son una medida de la magnitud de la asociación de los reactantes.⁹⁴

También se emplea una segunda clase de constante de equilibrio llamada constante de estabilidad, β , o constante de formación, la cual se define como el

producto de las constantes de equilibrio. 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 $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$.⁹²

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. Los cambios de energía pueden relacionarse con la constante de estabilidad mediante la ecuación [13]:

$$\Delta G_{\text{pqr}} = -R T \ln \beta_{\text{pqr}} \quad [13]$$

Por su parte, los cambios de entropía que acompañan la formación de un complejo, pueden calcularse mediante la aplicación de la ecuación [14], la cual involucra los cambios de entalpía involucrados, tomando en cuenta la energía de solvatación y los cambios energéticos producidos por la ruptura de enlaces en los reactantes y la formación de nuevos enlaces en los complejos resultantes.

$$\Delta S = \frac{(\Delta H_{\text{pqr}} - \Delta G_{\text{pqr}})}{T} \quad [14]$$

La influencia de la entropía en la estabilidad de un complejo también puede explicarse considerando que si un proceso determina un aumento del número de partículas independientes irá asociado a un aumento de entropía, es decir, mayor número de partículas independientes implica mayor desorden en el sistema. Por ejemplo, durante el proceso de coordinación de una molécula de etilendiamina se liberan dos moléculas de agua, por lo tanto este proceso está acompañado por una

variación de entropía favorable. Los ligandos tri, tetra y polidentados, en general, pueden reemplazar tres, cuatro o más moléculas de agua, respectivamente, para formar complejos aún más estables, por lo tanto, un agente quelatante formará complejos con iones metálicos más estables que un ligando análogo no quelatante.⁹²

El número de átomos del anillo que forma un quelato es también un factor determinante de la estabilidad de un complejo metálico. Los quelatos metálicos más estables contienen ligandos saturados que forman anillos de cinco lados o ligandos no saturados que forman anillos de seis lados.⁹²

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 ión metálico, aunque esta dependencia varía con el tamaño del ión, 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.⁴

2.4. Función de formación Z

La función de formación Z, es una herramienta que permite realizar el análisis directo de los datos de $emf(H)$, ésta viene definida como:

$$Z = \frac{h-H}{B} \text{ y } Z = \frac{h-H}{C} \quad [15]$$

Esta función Z representa el número de iones protones, por mol del metal B ó bien de ligando C, que hay en cada instante del equilibrio.

Esta función de formación Z, está definida históricamente en los primeros estudios de equilibrio, en la década de 1950. En esa época se realizaban estudios de formación de complejos mediante intercambio iónico en líquido-líquido, por investigadores como L. G. Sillen,⁹⁵ Erik Högfeldt,⁹⁶ lo que dio lugar al establecimiento de la función Z, como una herramienta matemática más precisa en el análisis de datos.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Estudiar la formación de los complejos ternarios de vanadio(III) - 2,2'-bipiridina con los ligandos de bajo peso molecular presentes en el plasma sanguíneo: oxalato, fosfato, citrato y lactato, empleando medidas de *emf*(H) y KCl 3.0 M como medio iónico a una temperatura de 25 °C.

3.2. Objetivos específicos

- Determinar las constantes de acidez de los ligandos: ácido oxálico, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido láctico y del sistema H^+ -2,2'-bipiridina empleando KCl 3.0 M como medio iónico a una temperatura de 25 °C.
- Determinar las constantes de formación de los complejos ternarios de vanadio(III)-2,2'-bipiridina con los ligandos de bajo peso molecular presentes en el plasma sanguíneo: oxalato, fosfato, citrato y lactato, empleando medidas de *emf*(H) y utilizando KCl 3.0 M como medio iónico a una temperatura de 25 °C.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos, disoluciones e instrumentos de medida

Los reactivos empleados:

- HCl en ampolla de Fixanal Riedel-de-Haën 1.000 M.
- HCl en ampolla de Fixanal Riedel-de-Haën 0.100 M.
- KOH en ampolla de Fixanal Riedel-de-Haën 0.100 M.
- Cloruro de potasio, al 100.0 % de pureza cas 7447-40-7 de J. T. Baker.
- Oxalato bisodico, al 99.8 % de pureza cas 62-76-0 de Scharlau Chemie s.a.
- Fosfato trisodico dodecahidratado, al 98 % de pureza cas 10101-89-0 de Riedel-de-Haën
- Citrato tri-sódico bihidratado, al 99.5 % de pureza cas 6132-04-03
- Lactato de sodio en solución, con 49 al 51 % de pureza cas 72-17-3 de Scharlau Chemie s.a.
- 2,2'-bipiridina al 99.5 % de pureza de Merck.
- Tricloruro de vanadio(III) al 100 % de pureza cas 7718-98-1 de Merck.
- Nitrógeno gaseoso de alta pureza libre de CO₂ cas 7727-37-9
- Agua tridestilada y desmineralizada por un sistemas de resinas tipo 1.
- Hidrógeno de alta pureza libre de CO₂ cas 1333-74-0

A partir de los reactivos se prepararon las siguientes disoluciones:

- ❖ **{mi}** $\equiv$ disolución de medio iónico 3.0 M. Se pesó KCl seco a 110 °C, disolviendo en agua y se aforo en atmósfera de N₂.
- ❖ **{H}** $\equiv$ disolución de HCl 1.0 M o 100 mM, se pesó KCl para un medio iónico 3.0 M, y se adiciono la ampolla de HCl correspondiente; se aforo en atmósfera de N₂ y normalizo frente a la solución básica **{OH}**.

- ❖ **{OH}** $\equiv$ disolución de KOH, 100 mM, igualmente se pesó KCl para un medio iónico 3.0 M y se adiciono la ampolla de KOH, se aforo en atmósfera de N₂ y se normalizo frente a ftálato ácido de potasio (KHC₈H₄O₄).
- ❖ **{V³⁺}** $\equiv$ se preparó una solución al 22.71(2) mM a partir del VCl₃ producto comercial, mantenido en atmósfera reductora de hidrógeno.
- ❖ **{C}** $\equiv$ la 2,2'-bipiridina se empleó, utilizando alícuotas de una disolución madre. La disolución madre se preparó por pesada directa del producto comercial, aforada en atmósfera de N₂, la concentración la misma fue 62.50(3) mM, en KCl 3.0 M y 62.5 mM de HCl.
- ❖ **{H_iL}** $\equiv$ los ligandos, ácido oxálico, fosfórico, cítrico y láctico, se emplearon utilizando alícuotas de una disolución madre. La disolución madre se preparó por pesada directa del producto para un concentración de 65.19(3) mM mas KCl 3.0 M y se aforo en atmósfera de N₂.

Los equipos y materiales empleados en este trabajo fueron:

- ▶ Termostato RM6 Lauda Brinkman
- ▶ *pH* metro termo Orión 520A +
- ▶ Electrodo de vidrio con referencia interna modelo 8102bn
- ▶ Reactor Metrohm con tapa ajustable de 5 bocas y chaqueta termostatizable EA-876-20
- ▶ Malla de platino Pt-platinada
- ▶ Frascos lavadores
- ▶ Fuente de poder Modelo D612T
- ▶ Balanza marca Ohaus, modelo adventure, (± 0.0001 g)

- Balanza marca Ohaus, modelo Cs2000, (± 1 g)
- Material volumétrico clase 1 (balones, pipetas).
- Bureta de 25.0(1) ml

El vaso de reacción de paredes dobles es de vidrio pírex de unos 100ml y es termostatizado a 25.00 °C. Está provisto de una tapa con varias bocas disponibles para el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y la salida de gas inerte, según el esquema de la **figura 12**.⁹⁷⁻⁹⁹

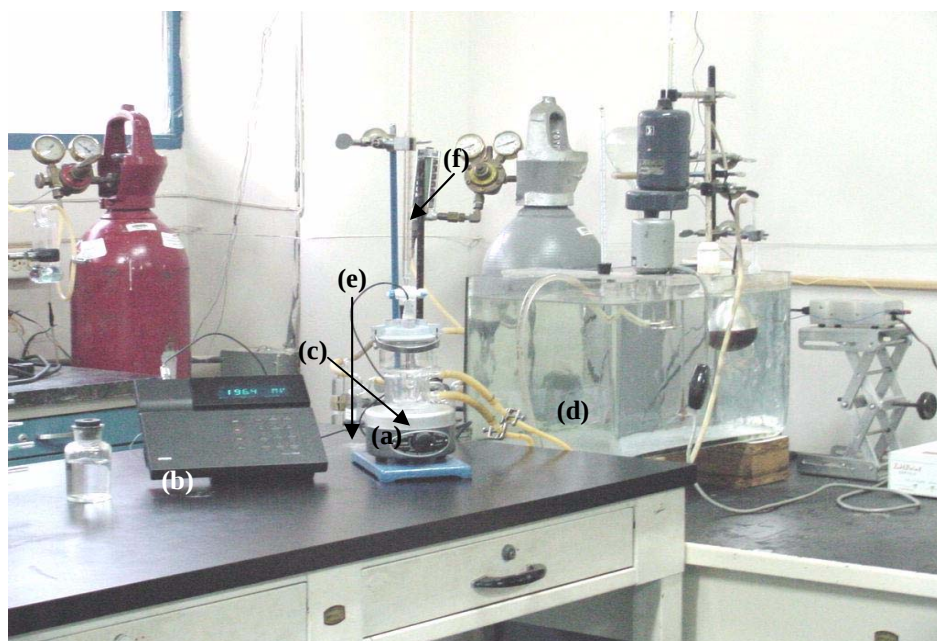


Figura 12. Esquema del sistema de medidas de $emf(H)$. (a) vaso de reacción (100 ml) Metrohm EA 876-20, (b) pH-metro, (c) pila [16], (d) termostato de agua, (e) frascos lavadores, paso de gas N_2 , (f) bureta.⁹⁷

4.2. Medidas de $emf(H)$ ⁹²

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 determinará mediante la pila [16], donde REF = KCl 3.0 M / KCl 3.0 M, Hg_2Cl_2 / Hg, Pt.



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

A 25 °C el potencial (mV) de la pila [16] viene dado por la ecuación [17], siendo E_o el potencial normal y J , una constante relacionada con el potencial de la unión líquida.

$$E = E_o + J h + 59.16 \log h \quad [17]$$

Ahora bien, en disoluciones que sólo contengan ácido o base fuerte, se cumple el balance de H^+ [18].¹⁰⁰

$$h = H + K_w h^{-1} \quad [18]$$

A $pH < 7$ se tiene que $h = H$ y la ecuación [17] se transforma en la ecuación [19]

$$E - 59.16 \log H = E_o + J H \quad [19]$$

En consecuencia, se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila [16], valorando una alícuota de la solución $\{H\}$ por adiciones sucesivas de la disolución $\{OH\}$, hasta alcanzar el punto de equivalencia.¹⁰¹

4.3. Procedimiento de medida

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

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

4.3.1. Sistema $H^+ - H_iL$ ($i = 1, 2, 3$)

Para la determinación de las constantes de acidez de los sistemas $H^+ - H_iL$ ($i = 1, 2, 3$), los experimentos se realizaron en dos etapas: En la primera de ellas (*etapa 1*) se valoró una alícuota (15 ml) de la disolución de HCl 100 mM $\{H\}$ con volumen de la disolución de base fuerte, KOH 100 mM $\{OH\}$. Seguidamente sin remover los electrodos, (*etapa 2*) se añadió una alícuota (5 ml) de disolución $\{H_iL\}$ y 10 ml de ácido $\{H\}$ 100 mM, seguidamente se valoró la disolución resultante con adiciones sucesivas de la disolución $\{OH\}$.

4.3.2. Sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_iL$ ($i = 1, 2, 3$)

En el estudio del sistema $H^+ - V(III) - 2,2'$ -bipiridina – H_iL , se repite la *etapa 1* tal como ocurre con los sistemas $H^+ - H_iL$ y seguido se añadió 10 ml de $\{H\}$ 100 mM, 5 ml de V(III), 2 ml de 2,2'-bipiridina y 2ml de un ligando H_iL . Se valoró con la disolución $\{OH\}$. Fueron empleadas varias relaciones V(III)- 2,2'-bipiridina – ligando H_iL , $R=1:1:1$,

$R=1:1:2$ y $R=1:2:1$ obtenidas al variar los volúmenes de ligando H_iL a 4 ml y 2,2'bipiridina a 4 ml para los dos últimos casos respectivamente.

4.4. Análisis de los datos

Los datos experimentales $[H, B, C, E_o, J, (v, E)_{np}]_{ns}$ ($ns = n^\circ$ de experimentos, $np = n^\circ$ de puntos en cada experimento) serán tratados utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.¹⁰¹

Para la *etapa 1* se minimizó la función [20] para obtener así los valores definitivos de E_o y J de la pila [16].

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad [20]$$

Los datos de la *a etapa 2* fueron analizados mediante el programa LETAGROP,¹⁰¹ minimizando la función [21] donde, $Z_B = (h - H) / B$ y $Z_C = (h - H) / C$ es el n° medio de protones disociados por mol de metal y ligando, respectivamente.

$$U_2 = \sum (Z - Z^*)^2 \quad [21]$$

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

Puesto que la suma de mínimos cuadrados [20] se puede considerar una función [22] de las constantes de estabilidad β_{pqrs} y de los posibles errores

$$U = U ((\beta_{pqr})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [22]$$

sistemáticos cometidos en la determinación de los parámetros E_o y J de la ecuación [17] o bien, en las concentraciones totales **H**, **B**, **C** y **L** de los reactivos involucrados, variando sistemáticamente la combinación de nk especies y nks errores, se podría encontrar el modelo $(p, q, r, s, \beta_{pqrs})_{nk}$ que en el último término, incluya todas las especies razonablemente posibles, hasta alcanzar un mínimo para [20] o bien, para la desviación típica o estándar [23], siendo n el número de puntos experimentales.

$$\sigma(Z) = \sqrt{\frac{U}{n-nk}} \quad [23]$$

También fueron empleadas las funciones de formación [24] y [25].

$$U = \sum (Z_{cf} - Z_{cf}^*)^2 \quad [24]$$

$$U = \sum (Z_{bf} - Z_{bf}^*)^2 \quad [25]$$

Este análisis de datos se denomina FONDO, donde son sustraídas aquellas contribuciones de reacciones conocidas que ocurren en el sistema y que consumen o liberan protones, como son las reacciones ácido-base del ligando y las reacciones de hidrólisis del metal, y de esta manera minimizar las funciones de formación *reducida*.

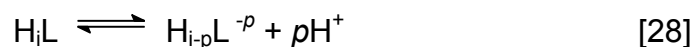
$$Z_{cf} = \left[(h - H) - (\sum \sum \sum p c_{pq1} + \sum \sum \sum p c_{pq0}) / (C - \sum \sum \sum c_{pq1}) \right] \quad [26]$$

$$Z_{bf} = \left[(h - H) - (\sum \sum \sum p c_{pq0} + \sum \sum \sum p c_{pq0}) / (B - \sum \sum \sum c_{pq0}) \right] \quad [27]$$

5. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1. Constantes de acidez de los ligandos H_iL ($i= 1, 2, 3$)

Las constantes de acidez de los ligandos se estudiaron según el siguiente modelo de equilibrio [28]:



donde $i = 1, 2, 3$.

5.1.1. Sistema H^+ - ácido oxálico (H_2L)

Los datos de este sistema fueron analizados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP.¹⁰¹ En la **figura 13** se muestra los resultados en términos de la función de formación Z_C vs. pH, empleando el modelo de reacciones [28]. La curva de trazo continuo fue construida empleando las constantes dadas en la **tabla 8** y los puntos representan los valores experimentales. Se observa un excelente ajuste de los datos con el modelo empleado.

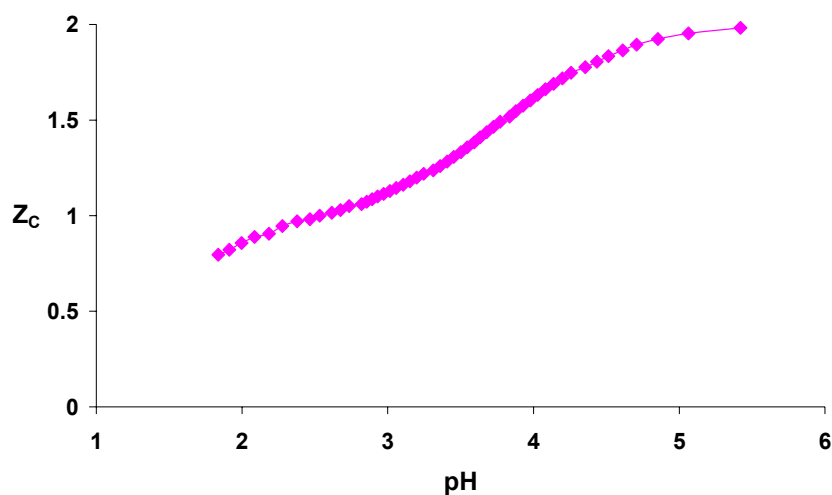


Figura 13. Datos de Z_C vs. pH del sistema H^+ - ácido oxálico en KCl 3.0 M a 25°C.

De la figura anterior se observa además que los valores de Z_C varían de 0.8 hasta 2 en el rango de $2 \leq \text{pH} \leq 5.5$. Para $Z_C = 1$ el ácido oxálico H_2L pierde un protón y valores de $Z_C = 2$ este ácido pierde el segundo protón, para transformarse en la especie L^{2-} (el ion oxalato) a pH más alto.

En la **tabla 8** se hallan los resultados obtenidos de los menos logaritmos de las constantes de acidez de los equilibrios ácido-base del ácido oxálico y sus $\text{p}K_a$.

Tabla 8. Equilibrios ácido-base del ácido oxálico (KCl 3.0 M a 25°C).

Equilibrio	$-\text{Log } \beta_{\text{por}}$	$\text{p}K_a$
$\text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{HL}^- + \text{H}^+$	1.277(8)	1.277(8)
$\text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{L}^{2-} + 2\text{H}^+$	5.067(8)	3.790(8)
Dispersion $\sigma(Z_C)$	0.0107	

Se observa que la dispersión de los datos que es de 0.0107, el cual es un valor muy pequeño, lo que se puede interpretarse como un muy buen ajuste de datos.

Con los valores dados en la tabla anterior fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies, **figura 14**. La intersección de las curvas representa los valores de $\text{p}K_a$ del ácido oxálico. Se observa que el H_2L predomina a pH ácidos, la especie desprotonada HL^- es abundante entre pH 1 y 5 y finalmente el ion oxalato es muy abundante entre pH 3 y 6.

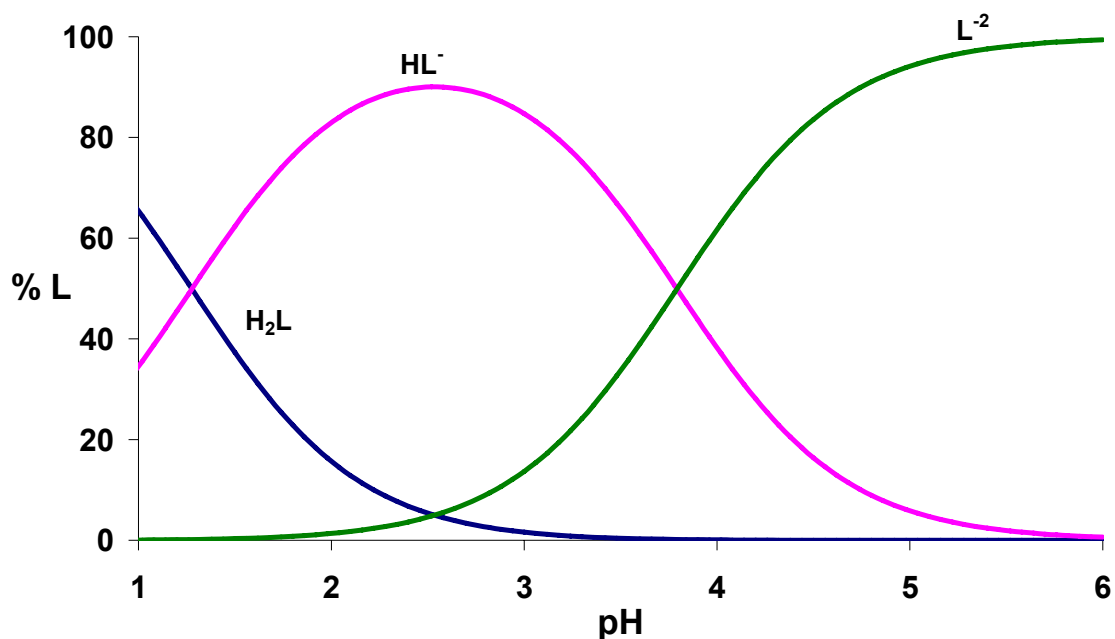


Figura 14. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - ácido oxálico en KCl 3.0 M a 25 °C.

A modo comparativo la **tabla 9**, reúne los valores de los pK_a reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo.

Tabla 9. Valores comparativos de los pK_a del sistema H^+ - ácido oxálico, reportadas en la bibliografía, en KCl 3.0 M y los obtenidos en este trabajo.

Condiciones experimentales	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
KCl 3.0 M/25°C	1.27(1)	3.93(4)	40
KCl 3.0 M/25°C	1.24(2)	3.73(4)	47
KCl 3.0 M/25°C	1.22(2)	3.76(8)	48
KCl 3.0 M/25°C	1.20(1)	3.77(1)	49
KCl 3.0 M/25°C	1.277(8)	3.790(8)	este trabajo

Se observa gran similitud entre los valores reportados por los otros autores y los encontrados en este trabajo.

5.1.2. Sistema H^+ -ácido fosfórico (H_3L)

Los datos de este sistema fueron analizados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP.¹⁰¹ En la **figura 15** se muestra los resultados en términos de la función de formación Z_C vs. pH, empleando el modelo de reacciones [28]. La curva de trazo continuo fue construida empleando las constantes dadas en la **tabla 10** y los puntos representan los valores experimentales. Se observa un excelente ajuste de los datos con el modelo empleado.

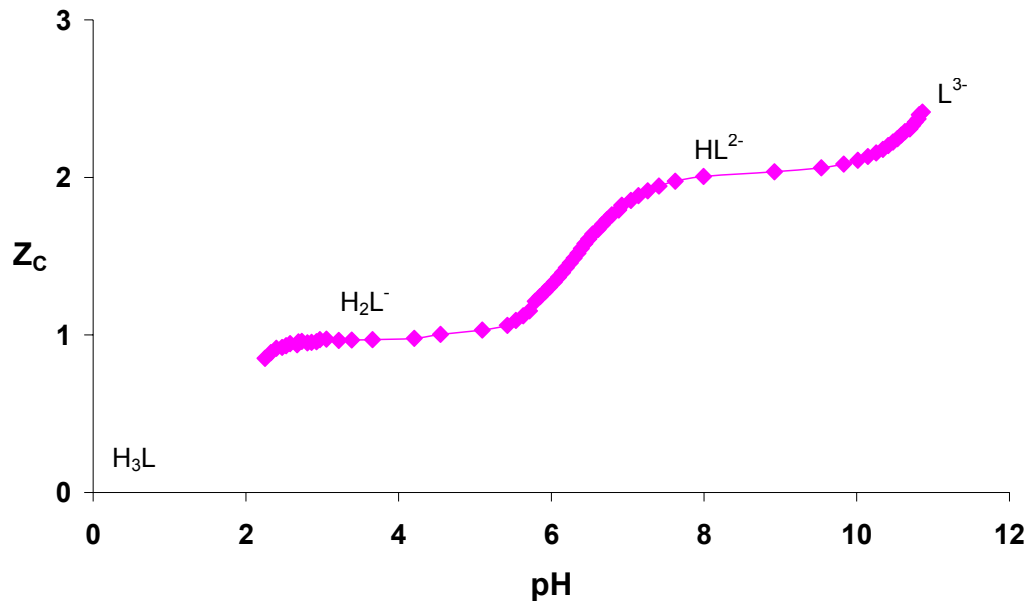


Figura 15. Datos de Z_C vs. pH del sistema H^+ - ácido fosfórico en KCl 3.0 M a 25°C.

De la figura anterior se aprecia que la especie H_3L pierde un protón para convertirse en H_2L^- en el intervalo $2 \leq \text{pH} \leq 6$ ($Z_C = 1$). El H_2L^- pierde un segundo protón en el intervalo $6 \leq \text{pH} \leq 8$ ($Z_C = 2$). Para valores más alcalinos El HL^{2-} pierde el último protón a pH mayores a 10 ($Z_C = 3$), para transformarse en el ion fosfato L^{3-} .

En la **tabla 10** se hallan los resultados obtenidos de menos logaritmo de las constantes de acidez del sistema H^+ - ácido oxálico.

Tabla 10. Contantes de acidez del sistema H^+ - ácido fosfórico (KCl 3.0 M a 25°C).

Equilibrios	-Log β_{por}	pK_a
$H_3L \rightleftharpoons H_2L^- + H^+$	1.44(1)	1.44(1)
$H_3L \rightleftharpoons HL^{2-} + 2H^+$	7.76(1)	6.32(1)
$H_3L \rightleftharpoons L^{3-} + 3H^+$	18.78(2)	11.02(2)
Dispersion $\sigma(Z_C)$	0.017	

Se observa que la dispersión de los datos que es de 0.017, el cual es un valor muy pequeño, lo que se puede interpretarse como un muy buen ajuste de datos experimentales al modelo de especies propuesto.

Con los valores dados en la tabla anterior fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies, **figura 16**.

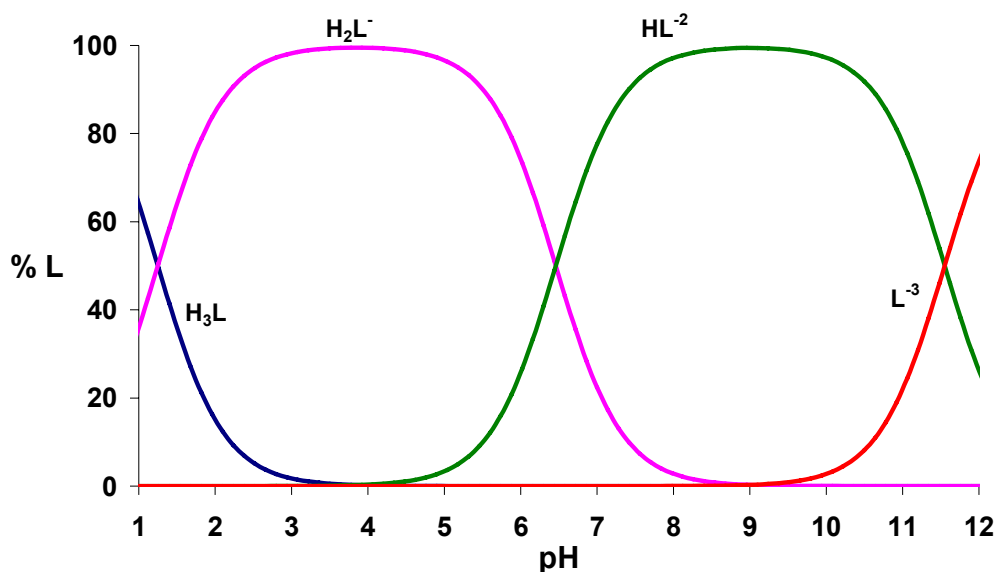


Figura 16 Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - ácido fosfórico en KCl 3.0 M a 25 °C.

De la figura anterior se nota que, la intersección de las curvas representa los diferentes valores de pK_a , del ácido fosfórico. El H_3L predomina a pH ácidos, la especie desprotonada H_2L^- es abundante entre pH 1.5 y 6.5; esta especie pierde un protón para formar HL^{2-} entre pH 6.5 y 11.5 y finalmente la pérdida del último protón conduce a la formación del ion fosfato a pH mayores a 10. Todas las especies son abundantes en cada zona correspondiente.

A modo comparativo la **tabla 11**, reúne los valores de los pK_a reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo.

Tabla 11. Valores comparativos de los pK_a del sistema H^+ - ácido fosfórico, reportadas en la bibliografía, en KCl 3.0 M y los obtenidos en este trabajo.

Condiciones experimentales	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
KCl 3.00 M/25 °C	1.25(1)	6.46(2)	11.55 (2)	51
KCl 3.00 M/25 °C	-	6.77	-	55
KCl 3.00 M/25 °C	-	-	11.28	56
KCl 3.00 M/25 °C	-	6.279	-	57
KCl 3.00 M/25 °C	1.44(1)	6.32(1)	11.02(2)	este trabajo

Nota: algunos de los valores de pK_a reportados en la bibliografía no reportan los errores

Se observa que los valores de pK_a reportados en la bibliografía son similares a los encontrados en este trabajo, las pequeñas diferencias pueden ser atribuidas al método de medida empleado y errores experimentales.

5.1.3. Sistema H^+ -ácido cítrico (H_3L)

De manera similar a los casos anteriores, los datos de este sistema fueron analizados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP.¹⁰¹ En la **figura 17** se muestra los resultados en términos de la función de formación Z_C vs. pH, empleando el modelo de reacciones [28]. De manera similar la curva de trazo continuo fue construida empleando las constantes dadas en la **tabla 12** y los puntos representan los valores experimentales, se observa un excelente ajuste de los datos con el modelo empleado.

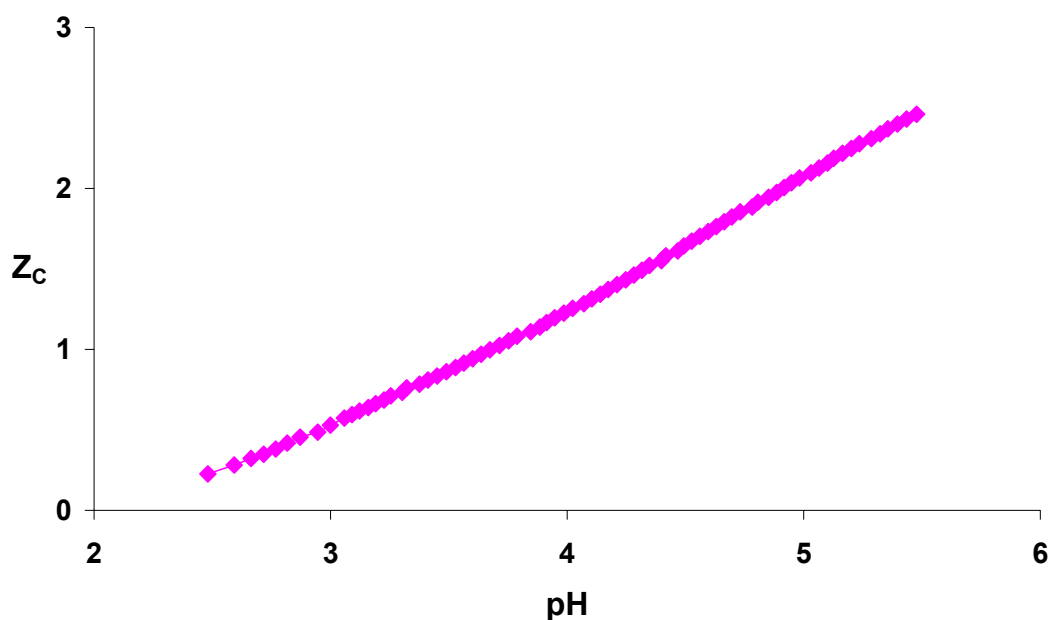


Figura 17. Datos de Z_C vs. pH del sistema H^+ - ácido cítrico en KCl 3.0 M a 25°C.

De la figura anterior se observa que la especie H_3L pierde un protón para convertirse en H_2L^- en el intervalo $0 \leq \text{pH} \leq 2$. El H_2L^- pierde un segundo protón en el intervalo $3.5 \leq \text{pH} \leq 5$ ($Z_C = 2$). Para valores más alcalinos El HL^{2-} pierde el último protón a pH mayores a 10 ($Z_C = 3$), para transformarse en el ion citrato L^{3-} .

En la **tabla 12** se hallan los resultados obtenidos de las constantes de acidez expresadas como el **-Log β_{por}** para el sistema H^+ - ácido cítrico.

Tabla 12. Contantes de acidez del sistema H^+ - ácido cítrico.

Equilibrios	-Log β_{por}	pK_a
$H_3L \rightleftharpoons H_2L^- + H^+$	3.009(3)	3.009(3)
$H_3L \rightleftharpoons HL^{2-} + 2H^+$	7.369(4)	4.360(4)
$H_3L \rightleftharpoons L^{3-} + 3H^+$	12.816(4)	5.447(4)
Dispersión $\sigma(Z_C)$	0,005	

Con los valores dados en la tabla anterior fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies, **figura 18**.

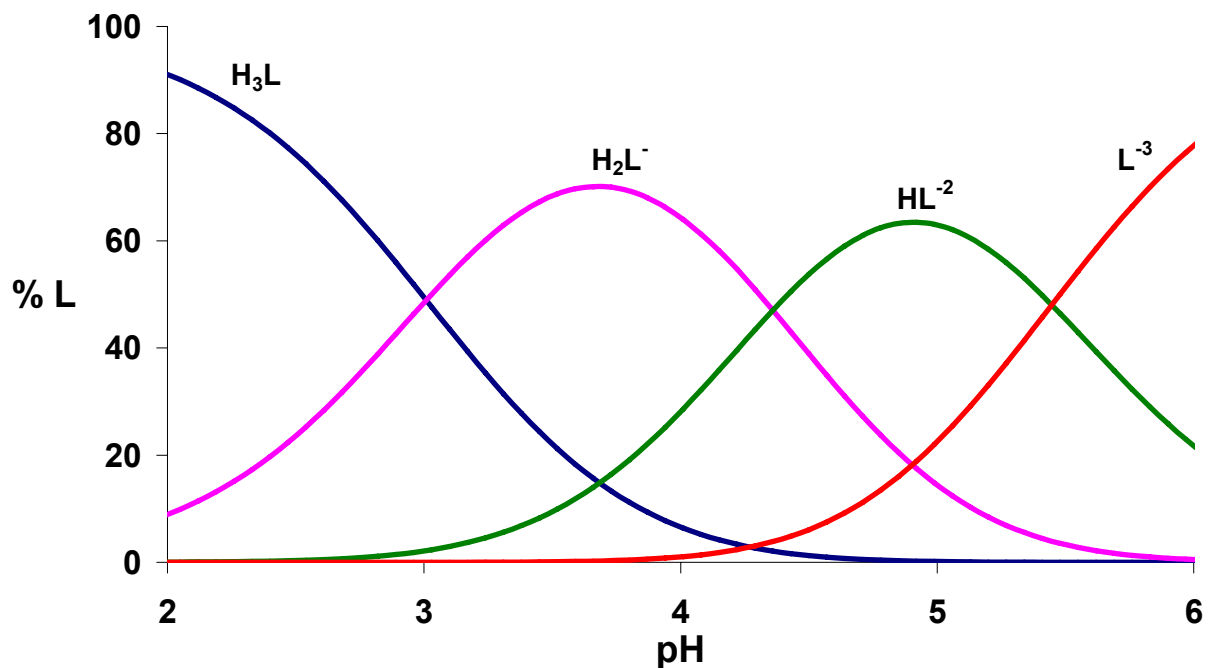


Figura 18. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - ácido cítrico en KCl 3.0 M a 25°C.

De la figura anterior se ve que, la intersección de las curvas representa los diferentes valores de pK_a , del ácido cítrico. El H_3L predomina a pH ácidos y es muy abundante. La especie desprotonada H_2L^- domina entre pH 2 y 5; esta especie pierde un protón para formar el ion HL^{2-} entre pH 3.5 y 6.5. Finalmente la pérdida del último protón conduce a la formación del ion citrato a pH mayores a 5, donde este ion muestra una gran proporción.

A modo comparativo la **tabla 13**, reúne los valores de los pK_a reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo.

Tabla 13. Valores comparativos de los pK_a del sistema H^+ - ácido cítrico, reportadas en la bibliografía, en KCl 3.0 M y los obtenidos en este trabajo.

Condiciones experimentales	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
KCl 3.0 M/ 25 °C	3.05(1)	4.36(2)	5.51(2)	51
KCl 3.0 M/ 25 °C	3.04	4.36	5.45	70
KCl 3.0 M/ 25 °C	3.009(3)	4.360(4)	5.447(4)	este trabajo

Nota: algunos de los valores de pK_a reportados en la bibliografía no reportan los errores

Se observa que los valores de pK_a reportados en la bibliografía son similares a los encontrados en este trabajo.

5.1.4. Sistema H^+ -ácido láctico (HL)

Los datos fueron analizados por LETAGROP.¹⁰¹ La **figura 17** muestra los resultados en términos de la función de formación Z_C vs. pH, empleando el modelo de reacciones [28]. Como ya se dijo más arriba, la curva de trazo continuo fue construida empleando las constantes dadas en la **tabla 14** y los puntos representan los valores experimentales, se observa un excelente ajuste de los datos con el modelo empleado.

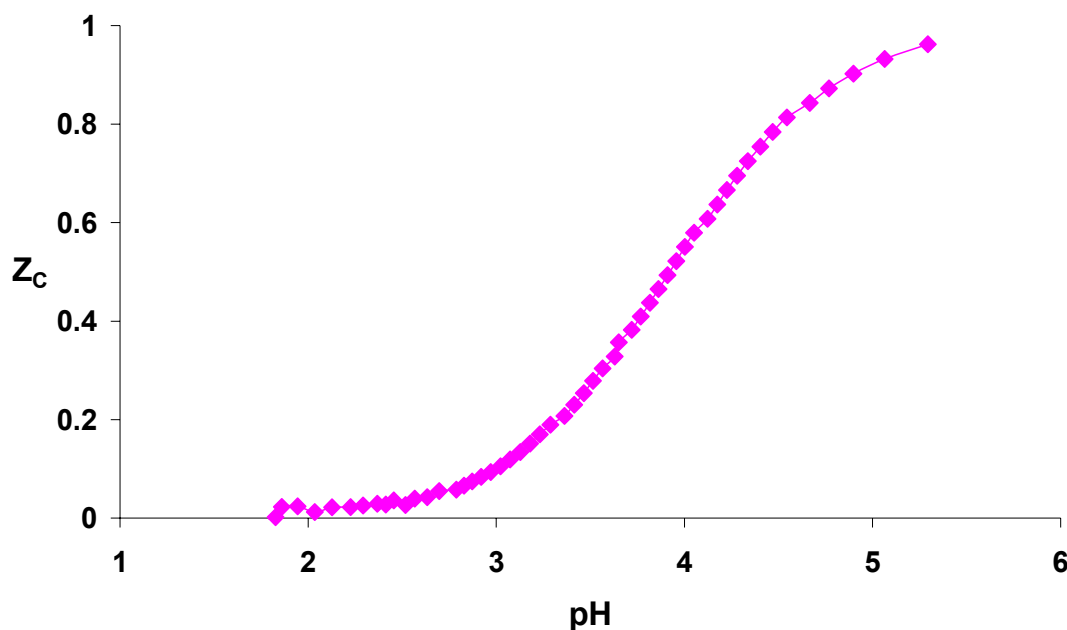


Figura 19. Datos de Z_C vs. pH del sistema H^+ - ácido láctico en KCl 3.0 M a 25°C.

De la figura anterior se observa una curva muy simple, en comparación a las mostradas anteriormente. La especie HL pierde un protón para convertirse en el ion L^- en el intervalo $3 \leq \text{pH} \leq 5$. El ácido láctico solo tiene la posibilidad de perder un protón de allí que solo se reportó el $\text{p}K_a$ del paso $\text{HL}-\text{L}^-$.

En la **tabla 14** se hallan los resultados obtenidos de la constante de acidez del sistema H^+ - ácido láctico, en términos de $-\text{Log } \beta_{\text{p0r}}$ y pK_a .

Tabla 14. Constantes de acidez del sistema H^+ - ácido láctico.

Equilibrio	$-\text{Log } \beta_{\text{p0r}}$	pK_a
$\text{HL} \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}^+$	-3.927(5)	3.927(5)
Dispersión $\sigma(\text{Z}_\text{C})$	0.007	

Con los valores dados en la tabla anterior fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies, **figura 20**.

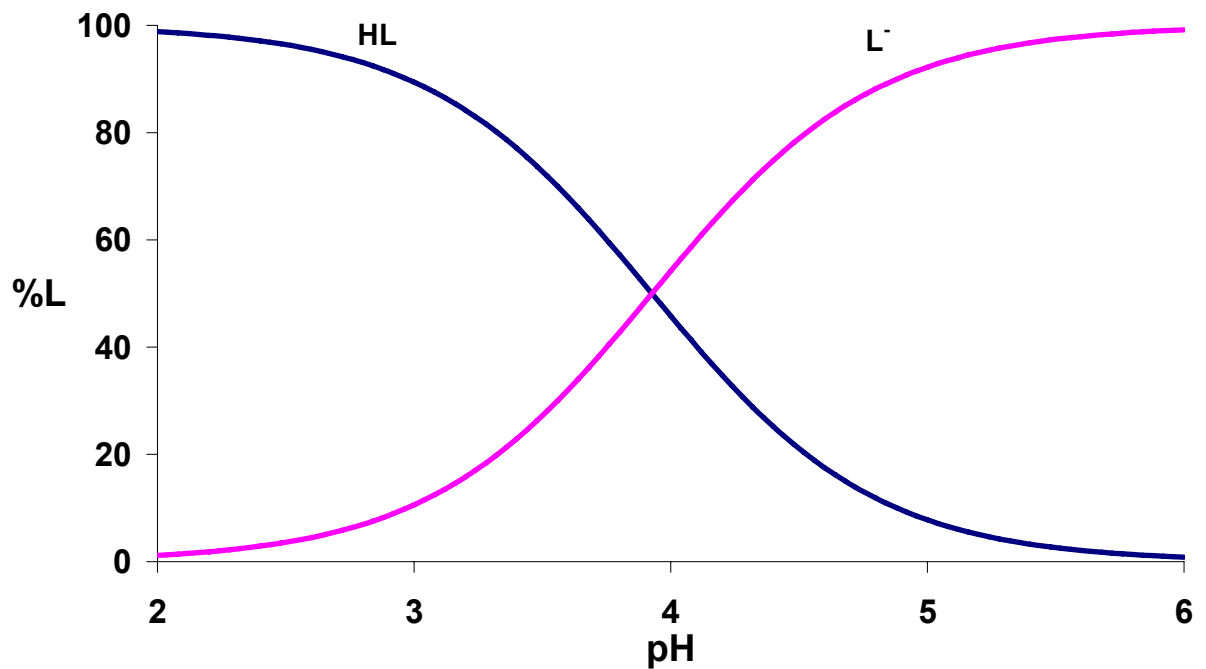


Figura 20. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - ácido láctico en KCl 3.0 M a 25 °C.

De la figura anterior se observa que, la intersección de las curvas representa el valor de pK_a , del ácido láctico. El HL predomina entre pH 2 y 5; esta especie pierde un protón para formar el ion L^- entre pH 3 y 6.

A modo comparativo la **tabla 15**, reúne los valores de los pK_a reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo.

Tabla 15. Valores comparativos de los pK_a del sistema H^+ - ácido cítrico, reportadas en la bibliografía, en KCl 3.0 M y los obtenidos en este trabajo.

Condiciones experimentales	pK_a	Ref.
KCl 3.0 M/25 °C	3.94(2)	51
KCl 3.0 M/25 °C	3.94	70
KCl 3.0 M/25 °C	3.927(5)	este trabajo

Nota: algunos de los valores de pK_a reportados en la bibliografía no reportan los errores

Se observa que los valores de pK_a reportados en la bibliografía son similares a los encontrados en este trabajo.

5.1.5. Sistema H^+ -2,2'-bipiridina (C)

Los datos fueron analizados por LETAGROP.¹⁰¹ La **figura 17** muestra los resultados en términos de la función de formación Z_C vs. pH, empleando el modelo de reacciones [28]. Como ya se dijo más arriba, la curva de trazo continuo fue construida empleando las constantes dadas en la **tabla 16** y los puntos representan los valores experimentales, se observa un excelente ajuste de los datos con el modelo empleado.

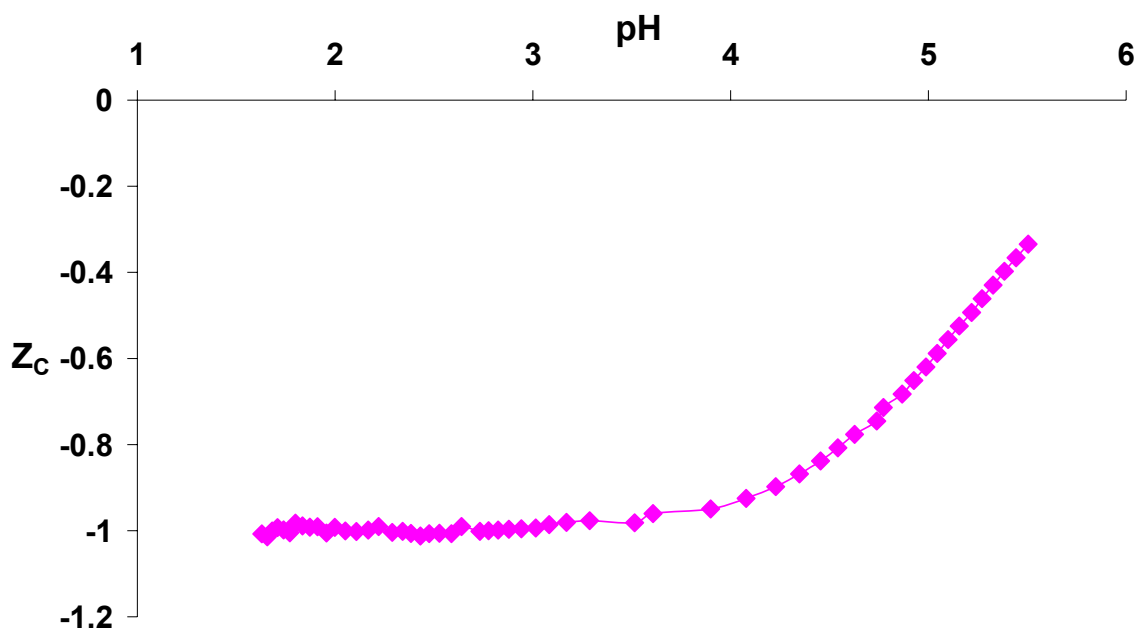


Figura 21. Datos de Z_C vs. pH del sistema H^+ - 2,2'-bipiridina en KCl 3.0 M a 25°C.

De la figura anterior se observa valores negativos de Z_C que tienden a -1, lo que indica la ganancia de un protón de la 2,2'-bipiridina a pH muy ácidos.

En la **tabla 16** se hallan los resultados obtenidos de la constante de acidez del sistema H^+ -2,2'-bipiridina, en términos de $-\text{Log } \beta_{\text{por}}$ y pK_a .

Tabla 16. Constantes de acidez del sistema H^+ -2,2'-bipiridina.

Reacción	$-\text{Log } \beta_{\text{por}}$	pK_a
$\text{C} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HC}^+$	5.193(7)	5.193(7)
Dispersión $\sigma(Z_C)$	0.0069	

Con los valores dados en la tabla anterior fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies, **figura 22**.

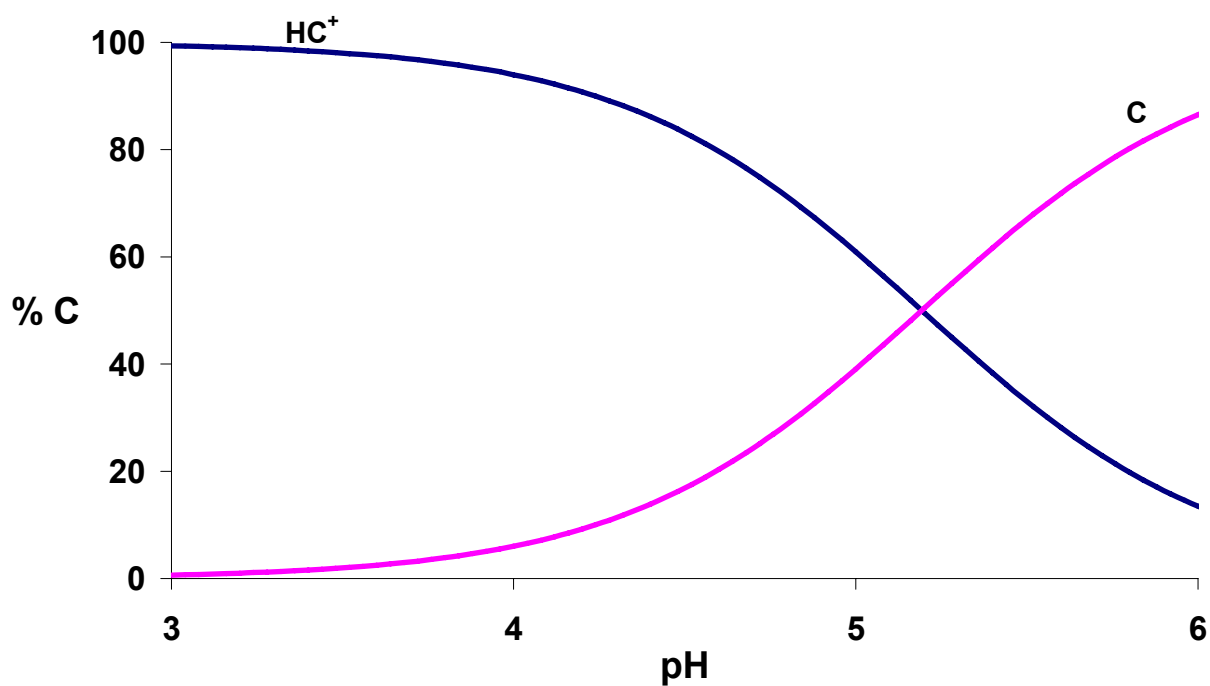


Figura 22. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - 2,2'-bipiridina en KCl 3.0 M a 25°C.

De la figura anterior se observa que, la intersección de las curvas que representa el valor de pK_a , de la 2,2'-bipiridina. La especie protonada HC^+ predomina entre pH 3 y 6 la cual pierde un protón para formar la especie neutra entre pH 5 y 7.

A modo comparativo la **tabla 17**, reúne los valores de los pK_a reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo.

Tabla 17. Valores comparativos de los pK_a del sistema H^+ - 2,2-bipiridina, reportadas en la bibliografía, en KCl 3.0 M y los obtenidos en este trabajo.

Condiciones experimentales	pK_a	Ref.
KCl 0.15 M/37 °C	4.37	79
KCl 0.25 M/25 °C	4.43	80
KCl 0.05 M/10 °C	4.45	81
KCl 0.10 M/25 °C	4.40	82
KCl 0.10 M/23 °C	4.42	83
KCl 0.10 M/20 °C	4.47	84
KCl 3.0 M/25 °C	5.193(7)	este trabajo

Nota: algunos de los valores de pK_a reportados en la bibliografía no reportan los errores

5.2. Constantes de formación de los complejos ternarios

5.2.1. Sistema V^{3+} – 2,2'-bipiridina – ácido oxálico

Para el sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_2L$, fueron empleadas relaciones $V^{3+} - C - H_2L$, $R = 1:1:1$, $1:1:2$ y $1:2:1$, el análisis de los datos experimentales fue realizado empleando el nivel de reacciones [29], minimizando las funciones de formación, $Z_C(pH)$, $Z_B(pH)$, $Z_{Cr}(pH)$ y $Z_{Bf}(pH)$, **figuras 23-26**, empleando el programa LETAGROP¹⁰¹ y LETAGROP/FONDO.

¹⁰² El modelo de complejos que mejor ajustaron a los datos experimentales fue:

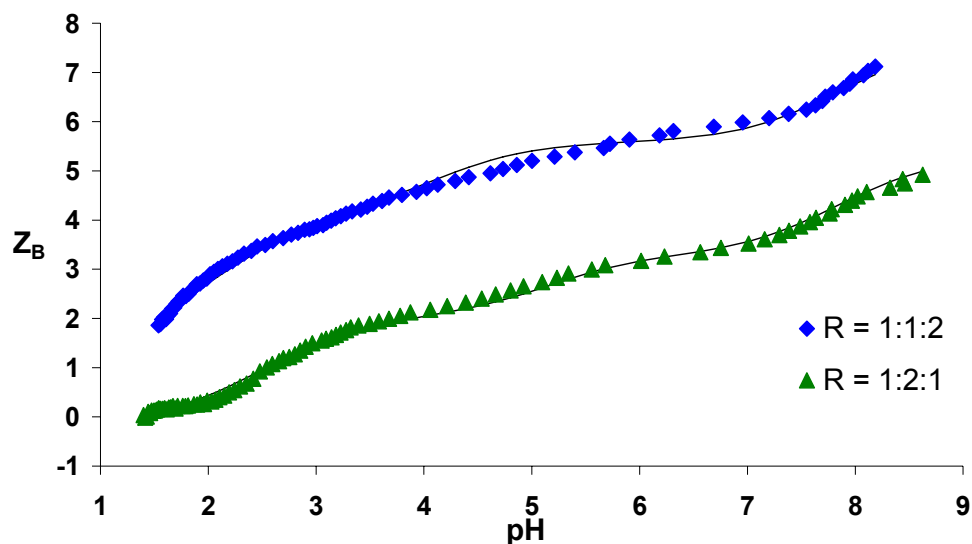
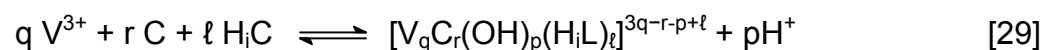
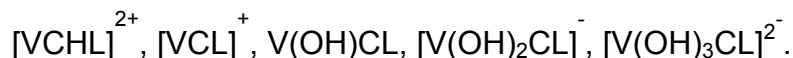


Figura 23 Datos de Z_B vs. pH del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_2L$ (H_2L = ácido oxálico). $R = 1:1:2$ y $1:2:1$. (KCl 3.0 M, 25 °C)

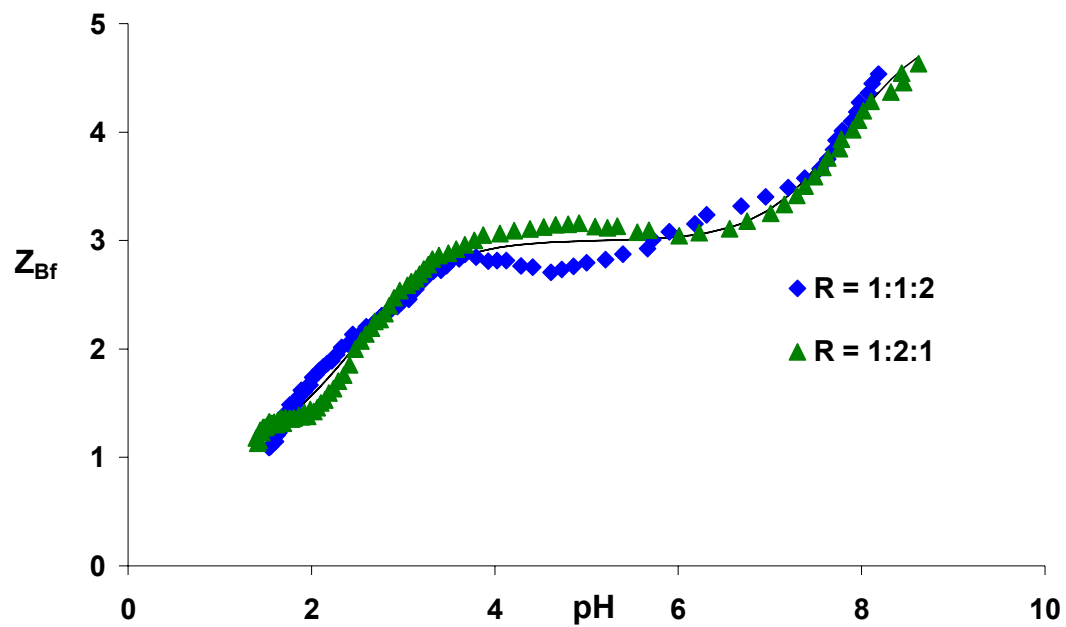


Figura 24 Datos de Z_{Bf} vs. pH del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_2L$ (H_2L = ácido oxálico). $R = 1:1:2$ y $1:2:1$. (KCl 3.0 M, 25 °C)

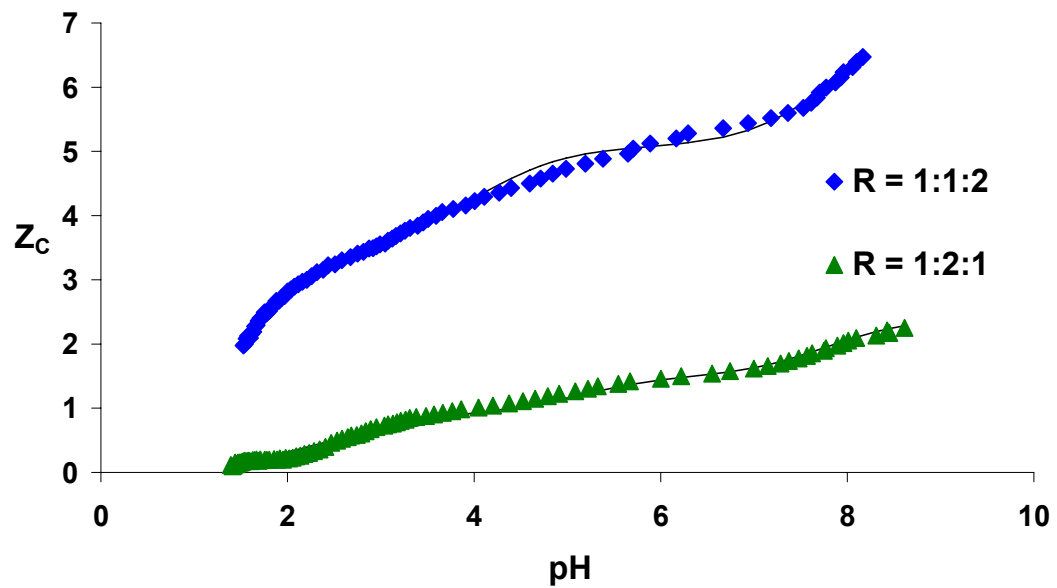


Figura 25 Datos de Z_C vs. pH del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_2L$ (H_2L = ácido oxálico). $R = 1:1:2$ y $1:2:1$. (KCl 3.0 M, 25 °C)

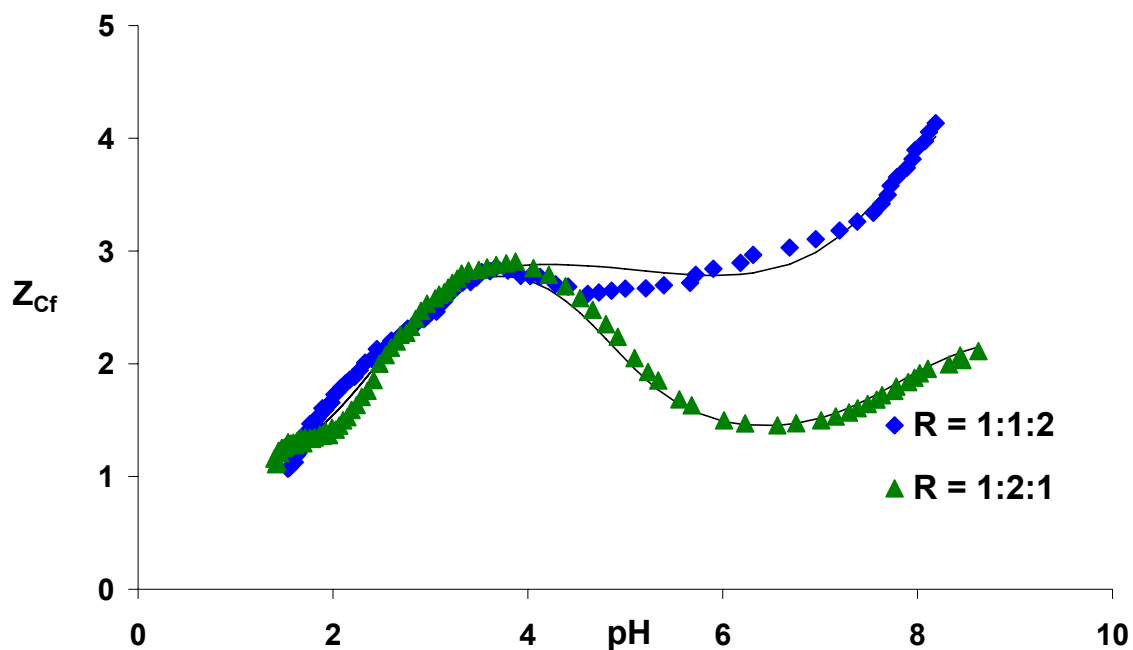


Figura 26 Datos de Z_{Cf} vs. pH del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_2L$ (H_2L = ácido oxálico). $R = 1:1:2$ y $1:2:1$. (KCl 3.0 M, 25 °C)

Los puntos de las de las curvas anteriores representan los datos experimentales y las curvas de trazo continuo el modelo de especies mostrado en la **tabla 18**. Para todas las funciones de formación minimizadas se observa más o menos un buen ajuste.

Tabla 18. Logaritmo de las constantes de formación del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_2L$ (H_2L = ácido oxálico). (KCl 3.0 M 25 °C).

Equilibrio	$\text{Log } \beta_{pqre}$ Z_B	$\text{Log } \beta_{pqre}$ $Z_B \text{ fondo}$	$\text{Log } \beta_{pqre}$ Z_C	$\text{Log } \beta_{pqre}$ $Z_C \text{ fondo}$
$V^{3+} + C + H_2L \rightleftharpoons [VCHL]^{2+} + H^+$	17,44(6)	17,37(6)	16,94(6)	17,34(5)
$V^{3+} + C + H_2L \rightleftharpoons [VCL]^{+} + 2H^+$	15,30(8)	15,34(7)	15,23(9)	15,25(8)
$V^{3+} + C + H_2L \rightleftharpoons V(OH)CL + 3H^+$	12,45(6)	12,46(6)	12,34(7)	12,43(6)
$V^{3+} + C + H_2L \rightleftharpoons [V(OH)_2CL]^{-} + 4H^+$	5,0(2)	5,0(2)	4,9(2)	5,0(2)
$V^{3+} + C + H_2L \rightleftharpoons [V(OH)_3CL]^{2-} + 5H^+$	-3,2(1)	-3,2(1)	-3,2(1)	-3,1(1)
Dispersión $\sigma(Z)$	0,095	0,099	0,066	0,092

A partir de los valores dados en la tabla anterior fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies para todas las relaciones empleadas, **figuras 27-29**.

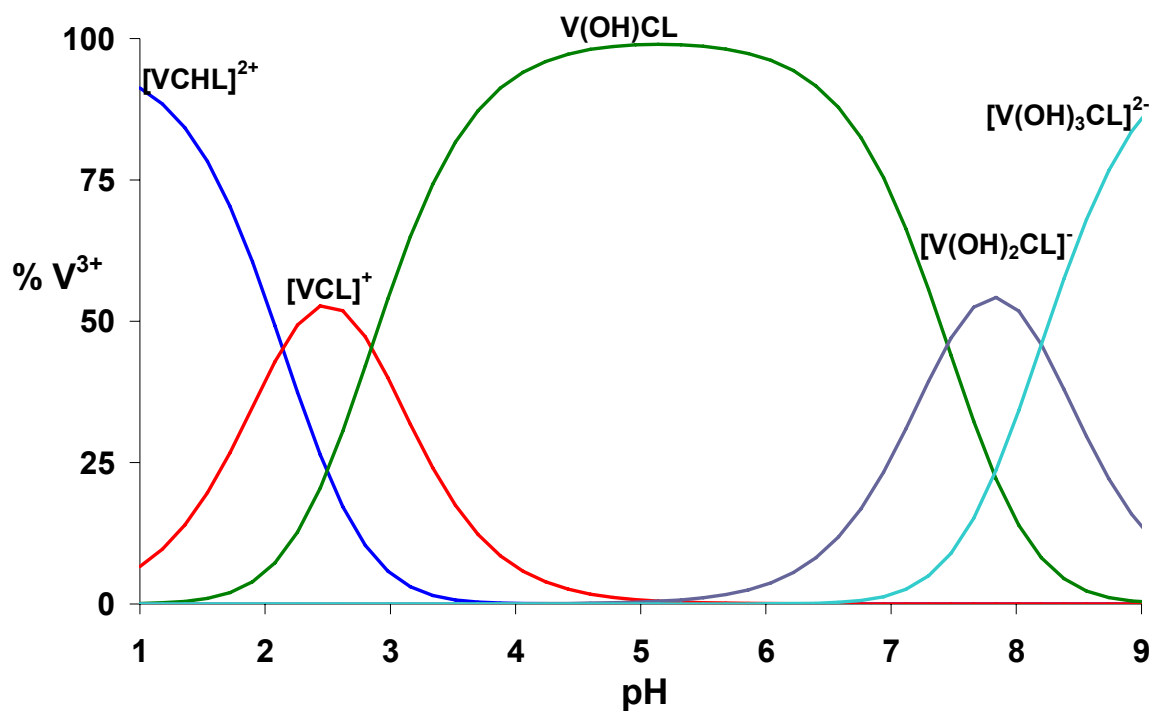


Figura 27. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_2L$ (H_2L = ácido oxálico), $R=1:1:1$.

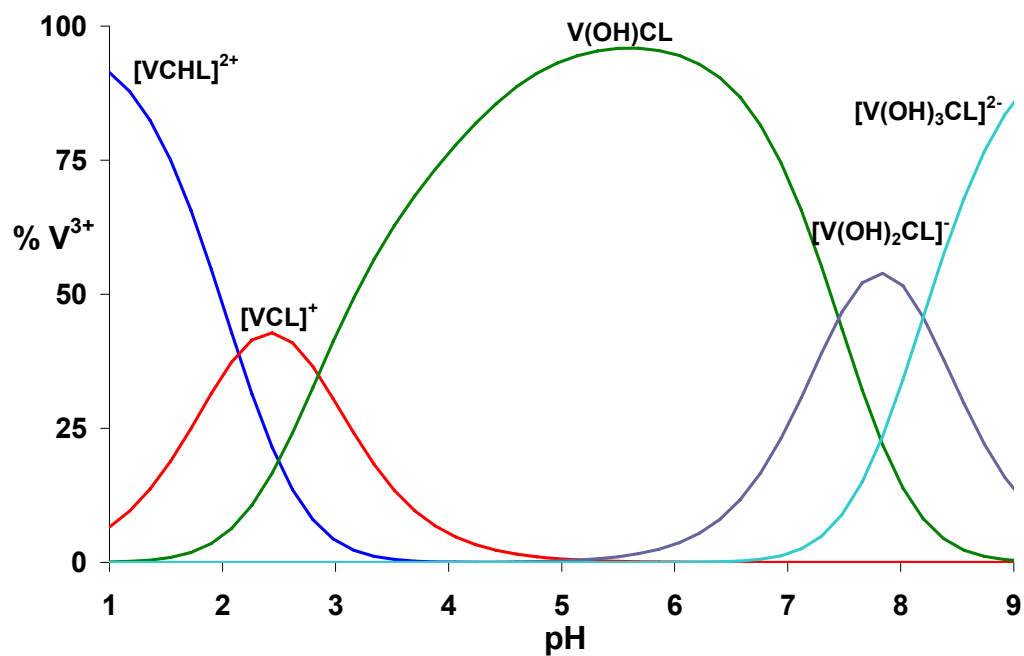


Figura 28. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V^{3+} - C-H_2L$ (H_2L = ácido oxálico), $R=1:1:2$.

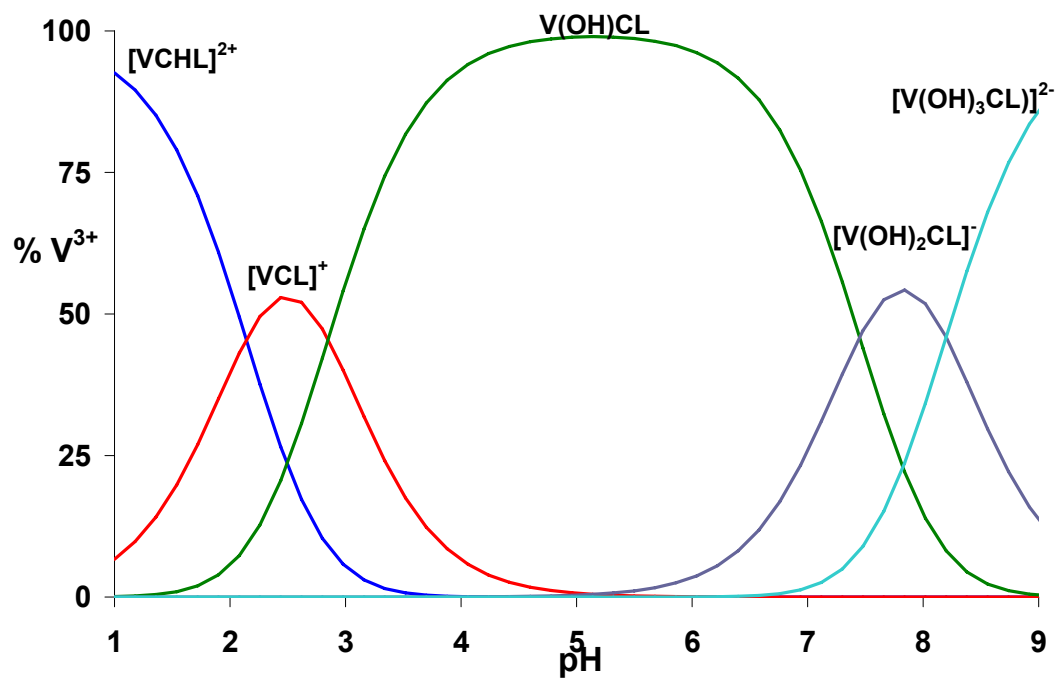


Figura 29. Diagrama de distribución de especies del $H^+ - V^{3+} - C-H_2L$ (H_2L = ácido oxálico), $R=1:2:1$.

En las **figuras 27-29** se observa que independiente de la relación ***R*** el comportamiento de todas las especies a lo largo del pH es similar. A pH muy ácidos predomina el complejo $[VCHL]^{2+}$. A pH mayores de 1.5 se forma el complejo $[VCL]^+$. La hidroxoespecie $V(OH)CL$ es la más abundante en un amplio intervalo de pH ($2 \leq pH \leq 8$). A pH entre 7 y 9 se forma $[V(OH)_2CL]^-$. Finalmente a pH mucho más alcalino se forma el complejo $[V(OH)_3CL]^{2-}$ y es muy abundante.

5.2.2. Sistema V^{3+} – 2,2'-bipiridina – ácido fosfórico

El análisis de los datos del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_3L$ (H_3L = ácido fosfórico), fue realizado empleando el nivel de reacciones [29], empleando el programa LETAGROP.¹⁰¹ Para el sistema fueron empleadas relaciones $R = 1:1:1$, $1:1:2$ y $1:2:1$, minimizando solo la función, $Z_c(pH)$, las otras funciones no fueron analizadas por problemas con los datos. La **figura 30**, muestra los resultados, al igual que en el caso anterior, los puntos representan los datos experimentales y las curvas de trazo continuo fue construida con el modelo de especies mostrado en la **tabla 19**.

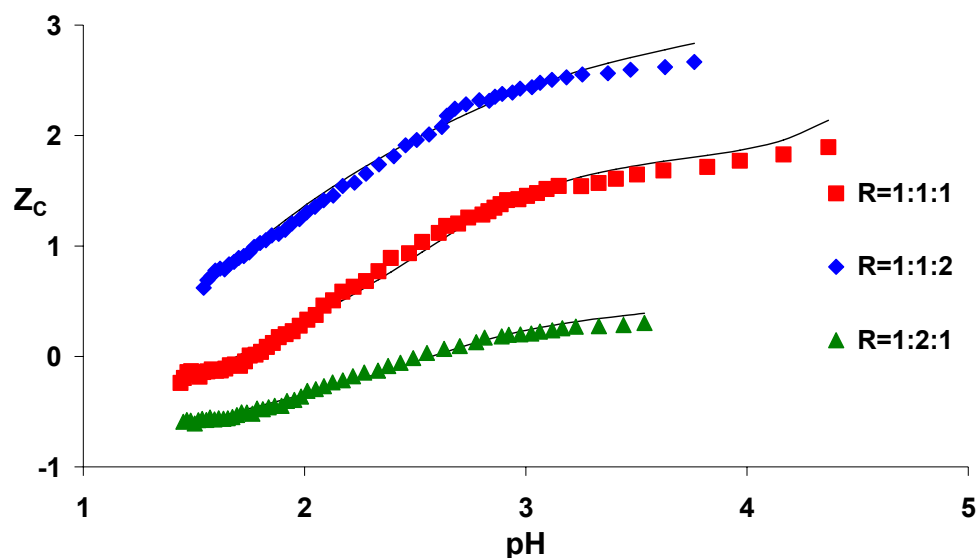


Figura 30. Datos de Z_c vs. pH del $H^+ - V^{3+} - C - H_3L$ (H_3L = ácido fosfórico). $R = 1:1:1$, $R = 1:1:2$ y $1:2:1$. (KCl 3.0 M, 25 °C)

Tabla 19. Logaritmo de las constantes de formación del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_3L$ (H_3L = ácido fosfórico) (KCl 3.0 M 25 °C).

Reacción	Log β_{pqr}
$V^{3+} + C + H_3L \rightleftharpoons [VCH_2L]^{2+} + H^+$	11.44(3)
$V^{3+} + C + H_3L \rightleftharpoons [VCHL]^+ + 2H^+$	8.36(7)
Dispersión $\sigma(Z_c)$	0.063

El análisis de datos, indica la formación de los complejos mononucleares $[\text{VCH}_2\text{L}]^{2+}$ y $[\text{VCHL}]^+$.

A partir de los valores dados en la tabla anterior fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies para todas las relaciones empleadas, **figuras 31-33**.

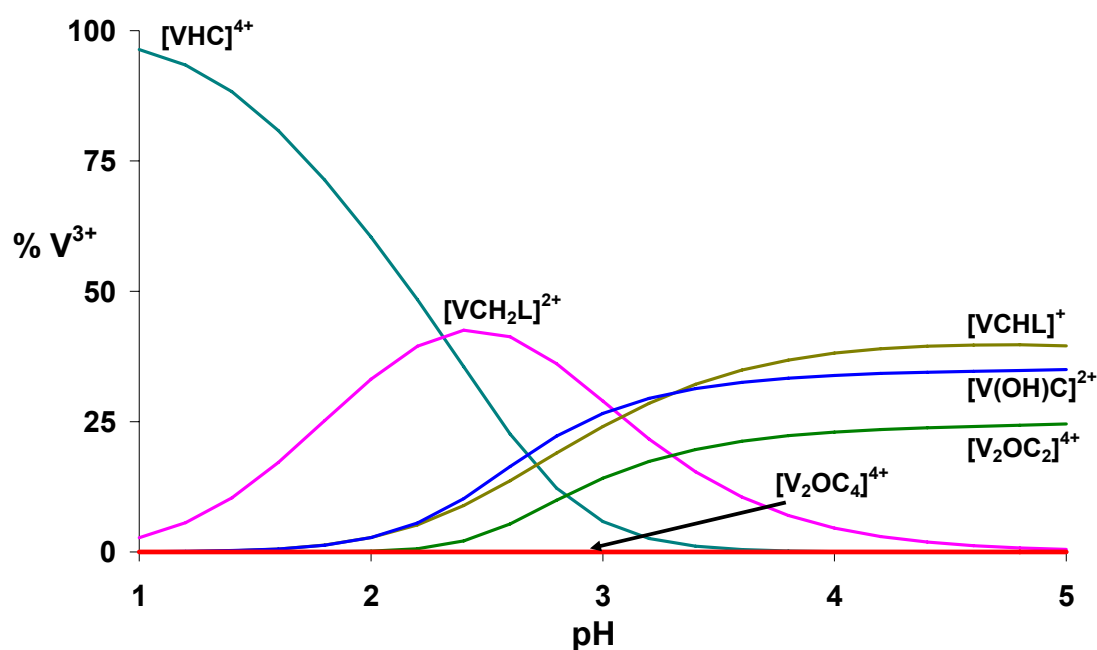


Figura 31. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{V}^{3+} - \text{C} - \text{H}_3\text{L}$ (H_3L = ácido fosfórico), $R=1:1:1$.

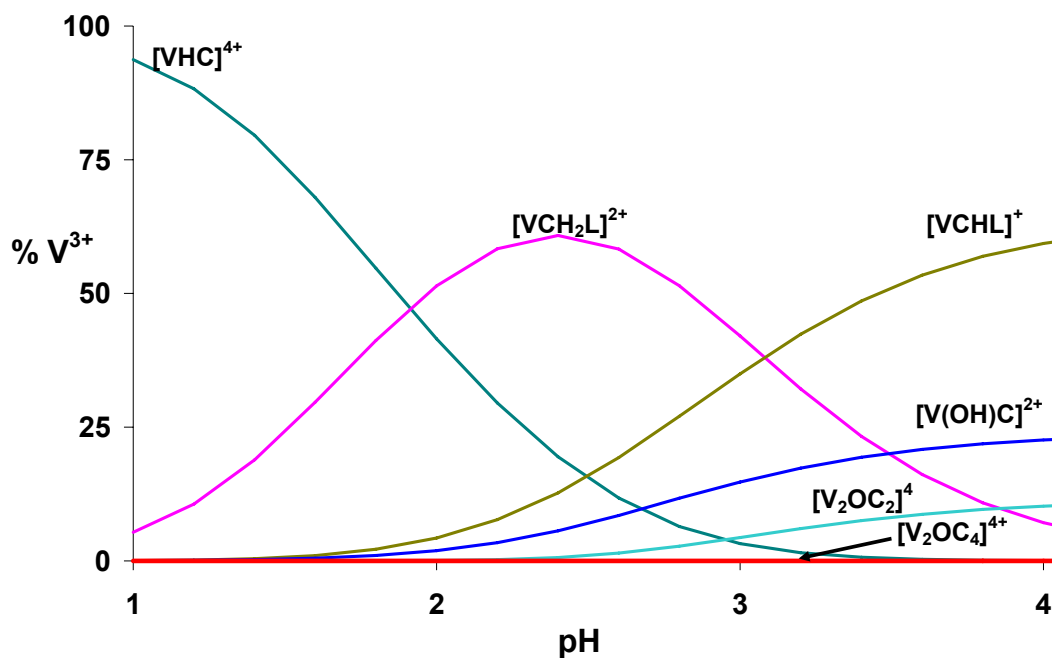


Figura 32. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_3L$ ($H_3L =$ ácido fosfórico), $R=1:1:2$.

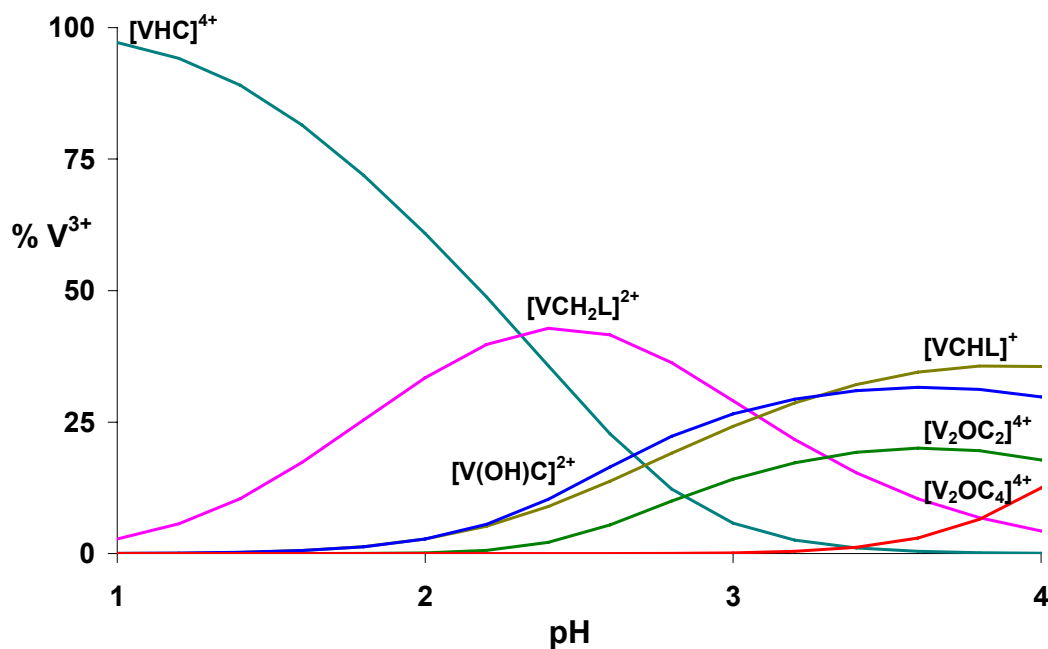


Figura 33. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_3L$ ($H_3L =$ ácido fosfórico), $R=1:2:1$.

De las **figuras 31-33** se observa la predominancia de los complejos V^{3+} -C, los cuales compiten fuertemente y controlan la posible formación de otras especies del sistema H^+ - V^{3+} -C- H_3L (H_3L = ácido fosfórico) a lo largo de toda la región de pH. Solamente se forman en este sistema dos complejos, la especie $[VCH_2L]^{2+}$ que se muestra en intervalo $1.5 \leq pH \leq 3.5$ y el complejo $[VCHL]^+$, que se forma en el intervalo $2.5 \leq pH \leq 5.0$, ambos tienen su máxima proporción para la relación $R=1:1:2$.

5.2.3. Sistema V^{3+} – 2,2'-bipiridina – ácido cítrico

Los datos del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_3L$ (H_3L = ácido cítrico), fue realizado empleando el nivel de reacciones [29], empleando el programa LETAGROP¹⁰¹ y LETAGROP/FONDO,¹⁰² minimizando las funciones de formación, $Z_C(pH)$, $Z_B(pH)$, $Z_{Cf}(pH)$ y $Z_{Bf}(pH)$, **figuras 34-37**, Para el sistema fueron empleadas relaciones $R = 1:1:1$, $1:1:2$ y $1:2:1$, al igual que en el caso anterior, los puntos representan los datos experimentales y las curvas de trazo continuo fue construida con el modelo de especies: $[VCHL]^+$, VCL , $[V(OH)CL]^+$, $[V(OH)_2CL]^2-$.

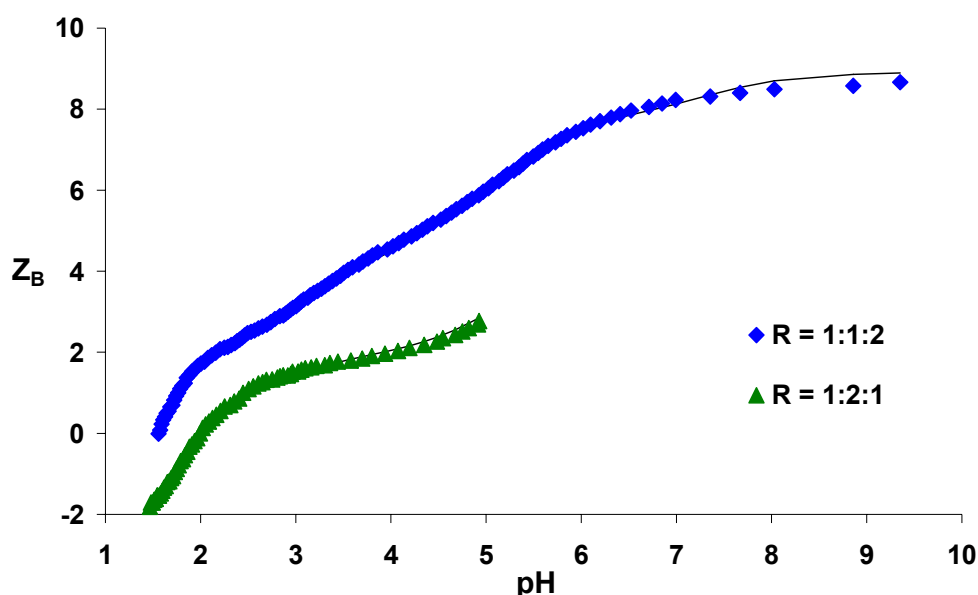


Figura 34. Datos de Z_B vs. pH del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_3L$ (H_3C = ácido cítrico). $R = 1:1:2$ y $1:2:1$. (KCl 3.0 M, 25 °C).

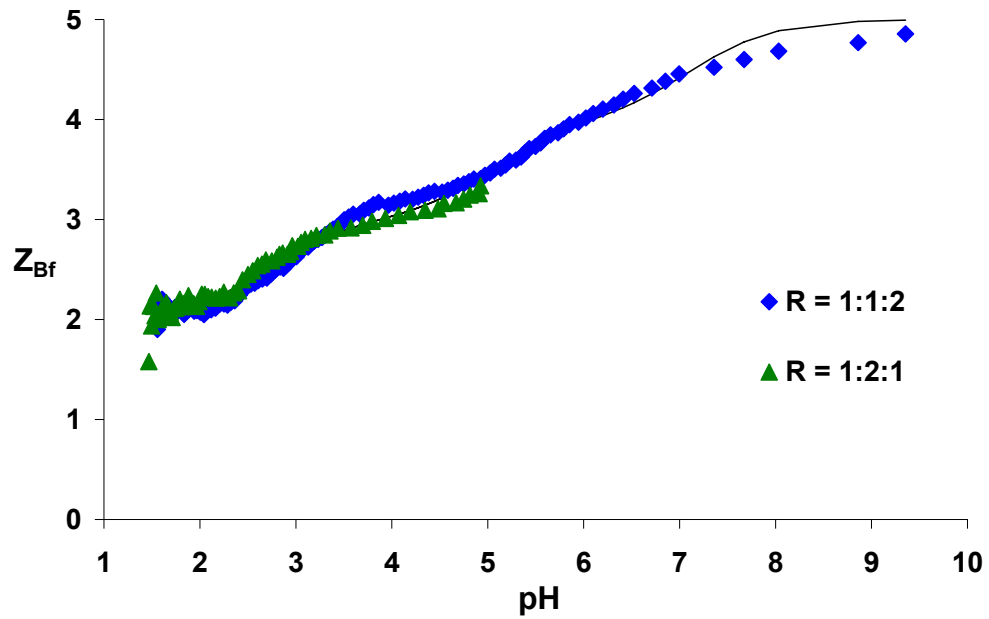


Figura 35. Datos de Z_{Bf} vs. pH del sistema $H^+ - V^{3+} - C-H_3L$ (H_3L = ácido cítrico). $R = 1:1:2$ y $1:2:1$. (KCl 3.0 M, 25 °C).

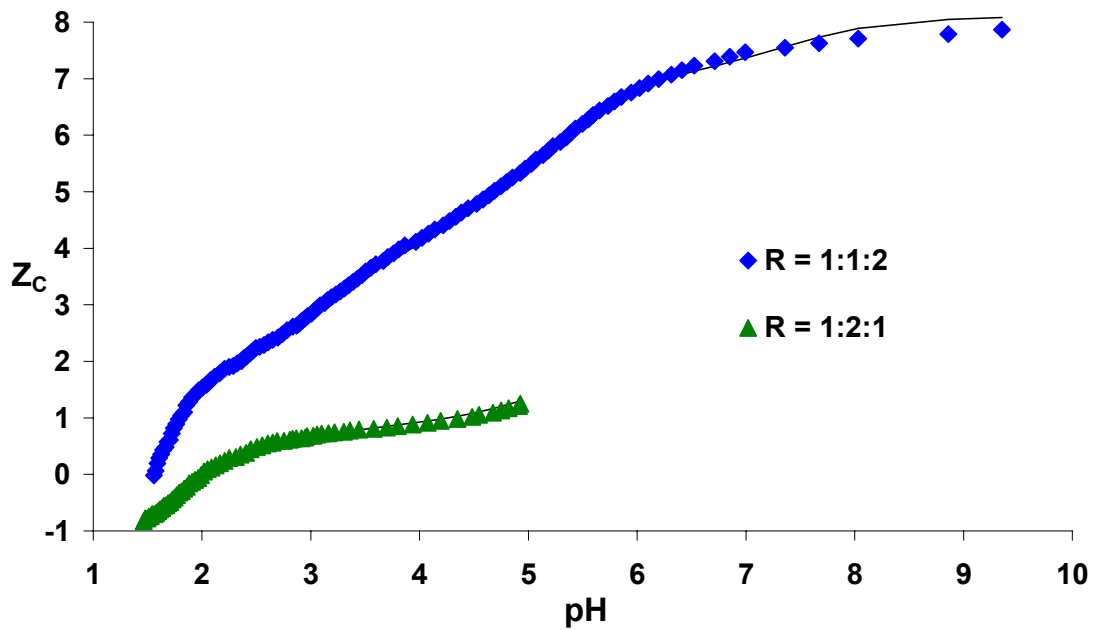


Figura 36. Datos de Z_C vs. pH del sistema $H^+ - V^{3+} - C-H_3L$ (H_3L = ácido cítrico). $R = 1:1:2$ y $1:2:1$. (KCl 3.0 M, 25 °C).

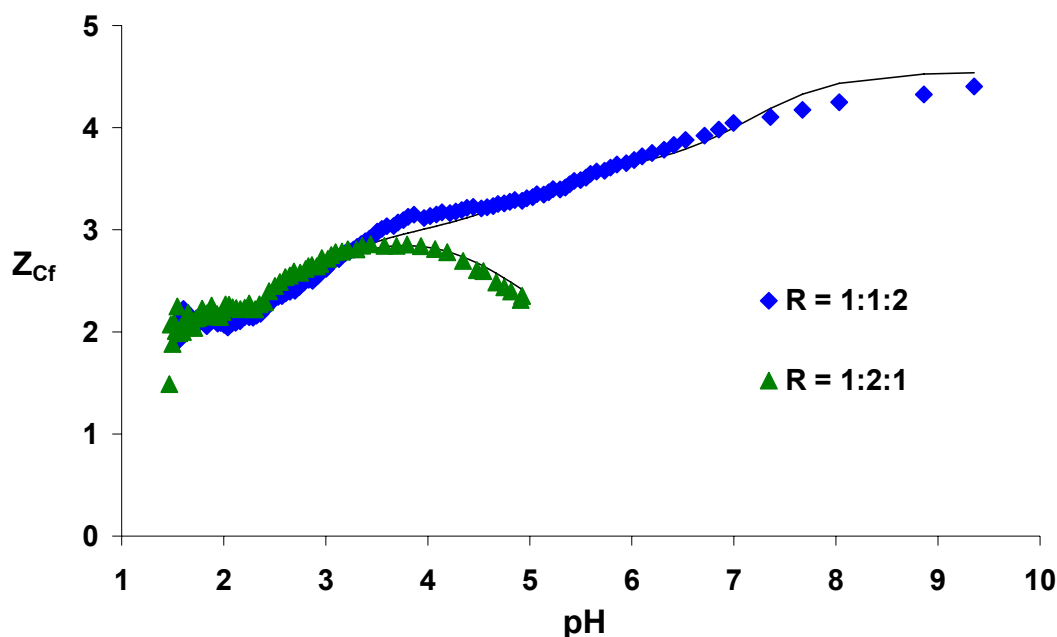


Figura 37. Datos de Z_{Cf} vs. pH del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_3L$ (H_3L = ácido cítrico). $R = 1:1:2$ y $1:2:1$. (KCl 3.0 M, 25 °C).

En la **tabla 20**, se muestran el logaritmo de las constantes de formación obtenidas del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_3L$ (H_3L = ácido cítrico) (KCl 3.0 M 25 °C).

Tabla 20. Logaritmo de las constantes de formación del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_3L$ (H_3L = ácido cítrico) (KCl 3.0 M 25 °C).

Equilibrio	$\text{Log } \beta_{pqre}$ Z_B	$\text{Log } \beta_{pqre}$ Z_C	$\text{Log } \beta_{pqre}$ Z_B fondo	$\text{Log } \beta_{pqre}$ Z_C fondo
$V^{3+} + C + H_3L \rightleftharpoons [VCHL]^+ + 2H^+$	9.58(3)	9.57(3)	9.63(1)	9.61(1)
$V^{3+} + C + H_3L \rightleftharpoons VCL + 3H^+$	6.73(4)	6.65(4)	6.92(4)	6.90(4)
$V^{3+} + C + H_3L \rightleftharpoons [V(OH)CL]^- + 4H^+$	1.51(7)	1.46(7)	1.87(9)	1.85(9)
$V^{3+} + C + H_3L \rightleftharpoons [V(OH)_2CL]^{2-} + 5H^+$	-5.9(2)	-6.0(2)	-5.3(2)	-5.3(2)
Dispersión $\sigma(Z)$	0.068	0.055	0.085	0.087

A partir de los valores dados en la tabla anterior fueron contruidos los correspondientes diagramas de distribución de especies para todas las relaciones empleadas, **figuras 38-40**.

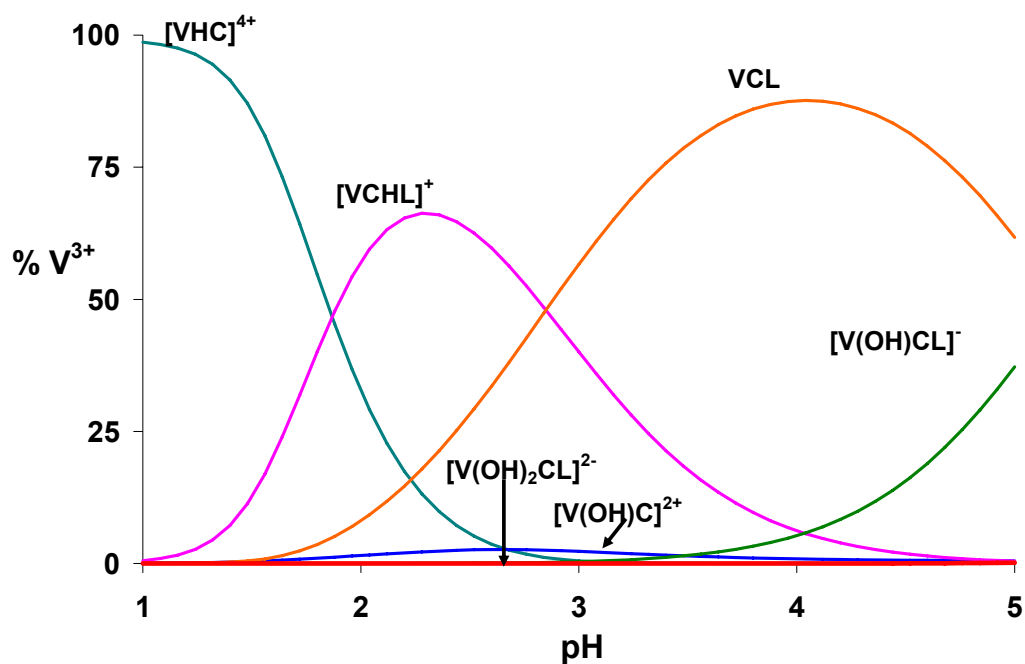


Figura 38. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{V}^{3+} - \text{C-H}_3\text{L}$ (H_3L = ácido cítrico), $R= 1:1:1$.

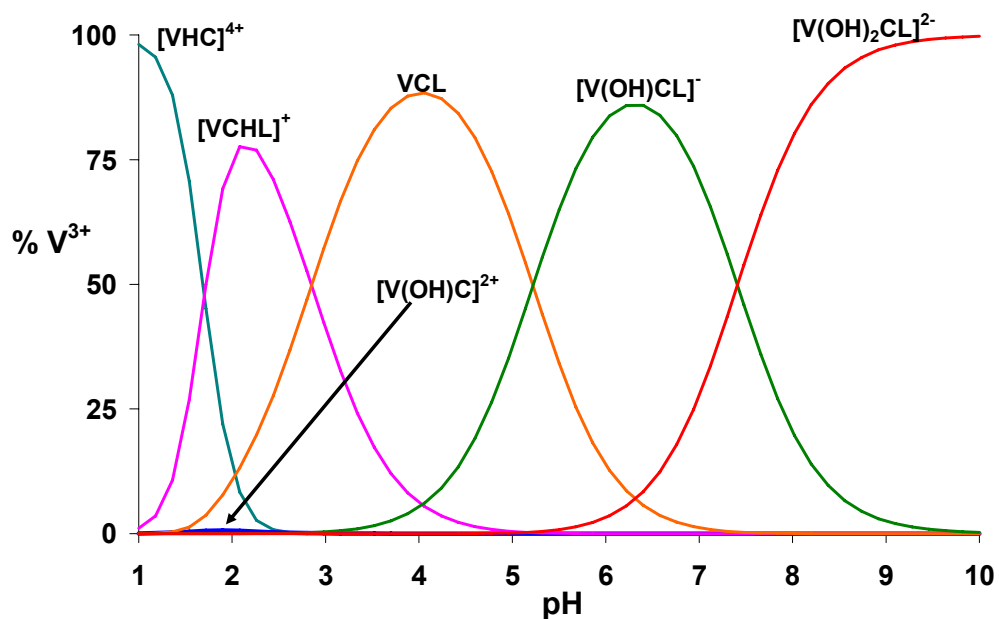


Figura 39. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{V}^{3+} - \text{C-H}_3\text{L}$ (H_3L = ácido cítrico), $R= 1:1:2$.

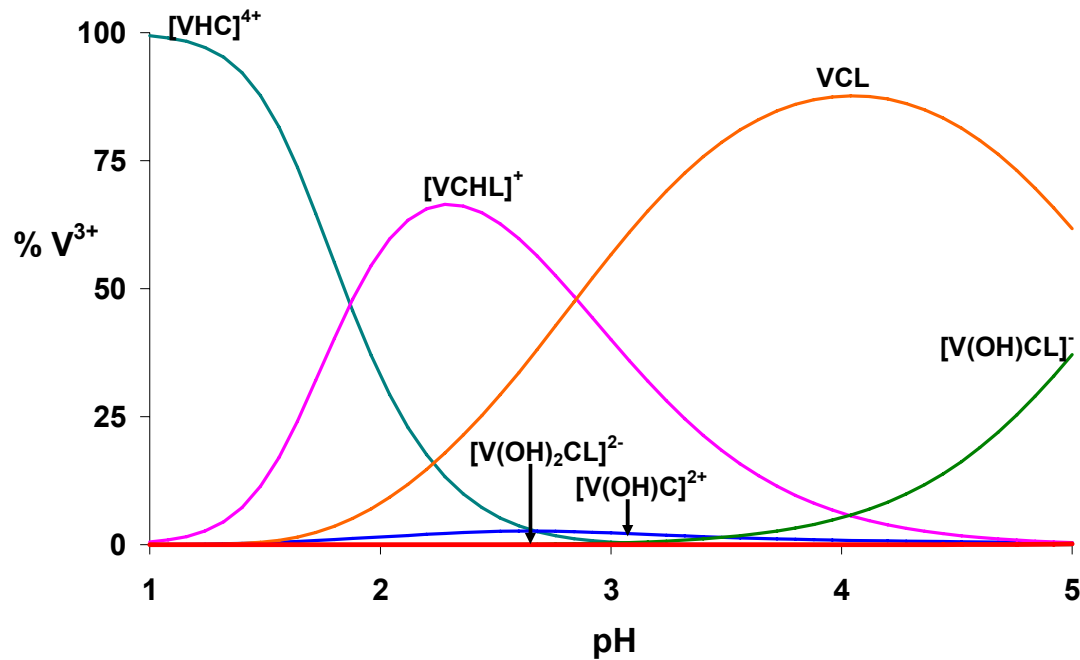


Figura 40. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V^{3+} - C - H_3L$ (H_3L = ácido cítrico), $R= 1:2:1$.

De las **figuras 38-40** se observa la predominancia del complejo $[V(HC)]^{4+}$, en la zona ácida, para todas las relaciones empleadas. En el caso del complejo $[VC(HL)]^+$, predomina en el intervalo $1.5 \leq pH \leq 3.5$, su proporción se mantiene al aumentar la relación R .

La relación $R= 1:1:2$, permitió trabajar en un intervalo de pH mayor, hasta 10; debido a esto, la especie $[V(OH)_2CL]^{2-}$, se observa muy abundante a $pH > 6$, **figura 39**, mientras que a pH entre 2 y 3 su proporción es casi despreciable, similar comportamiento se presenta en las **figuras 38 y 40** donde el intervalo de trabajo fue $1 \leq pH \leq 5$.

En el caso del complejo $[VCL]^+$, este mantiene su proporción independientemente de la relación R empleada, el predomina en el intervalo $2.0 \leq pH \leq$

5.0. Finalmente la hidroxoespecie $[V(OH)CL]^-$ muestra un comportamiento peculiar, para la relación $R= 1:1:2$, su proporción es máxima, y sin embargo, para $R= 1:1:1$ y $R= 1:2:1$, se mantiene en baja cantidad a $pH \geq 4$.

5.2.4. Sistema V^{3+} – 2,2'-bipiridina – ácido láctico

Los datos del sistema $H^+ - V^{3+} - C - HL$ (HL = ácido láctico), fue realizado empleando el nivel de reacciones [29], empleando el programa LETAGROP¹⁰¹ y LETAGROP/FONDO,¹⁰² minimizando solo la función de formación, $Z_C(pH)$, **figura 41**. Para el estudio de este sistema fueron empleadas relaciones $R = 1:1:1$, $1:1:2$ y $1:2:1$, al igual que en el caso anterior, los puntos representan los datos experimentales y las curvas de trazo continuo fue construida con el modelo de $[VCL]^{2+}$, $[VCL_2]^+$, $V(OH)_2CL$ y $[V_2OC_2L_2]^{2+}$, se observa un buen ajuste de los datos con el modelo propuesto.

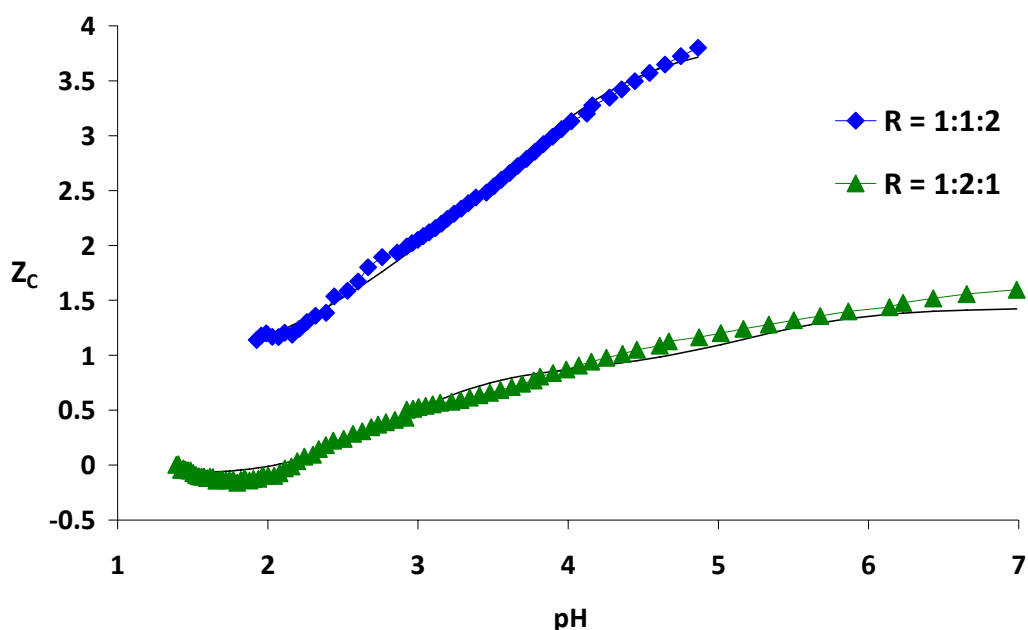


Figura 41. Datos de Z_C vs. pH del sistema $H^+ - V^{3+} - C - HL$ (HL = ácido láctico). $R = 1:1:2$ y $1:2:1$. (KCl 3.0 M, 25 °C).

En la **tabla 21**, se muestran los logaritmos de las constantes de formación y el modelo de especies propuesto del sistema $H^+ - V^{3+} - C - HL$ (HL = ácido láctico) (KCl 3.0 M 25 °C).

Tabla 21. Logaritmo de las constantes de formación del sistema $H^+ - V^{3+} - C - HL$ (HL = ácido láctico) (KCl 3.0 M 25 °C).

Equilibrio	$\text{Log } \beta_{\text{pqr}}^{\text{e}}_{Z_C}$
$V^{3+} + C + HL \rightleftharpoons VCL^{2+} + H^+$	17.58(7)
$V^{3+} + C + 2HL \rightleftharpoons VCL_2^+ + 2H^+$	18.0(1)
$V^{3+} + C + HL + 2H_2O \rightleftharpoons V(OH)_2CL + 3H^+$	12.02(7)
$V^{3+} + 2C + 2HL \rightleftharpoons V_2OC_2L_2^{2+} + 4H^+$	32.7(3)
Dispersión $\sigma(Z_C)$	0.064

A partir de los valores dados en la tabla anterior fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies para todas las relaciones empleadas, **figuras 42-44**.

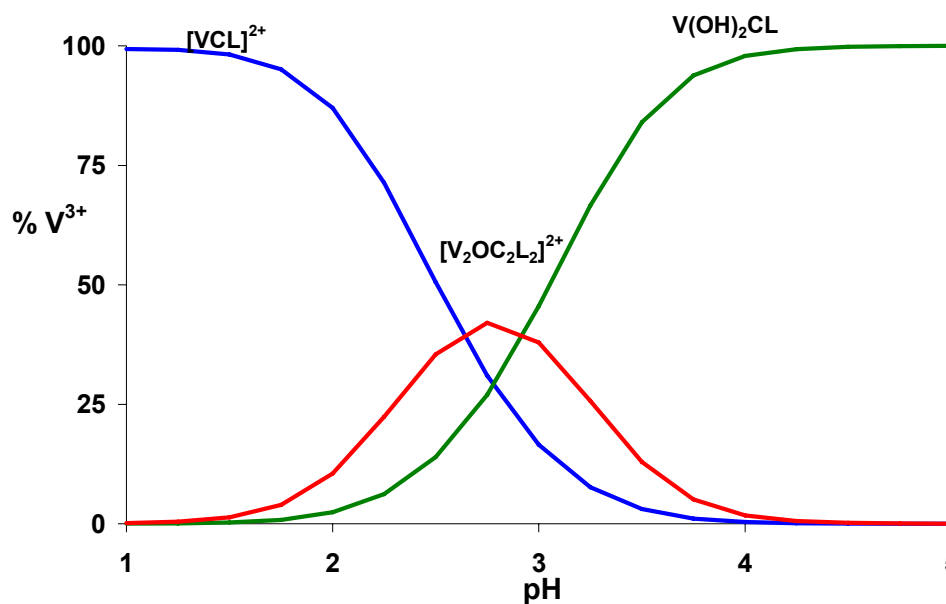


Figura 42. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V^{3+} - C - HL$ (HL = ácido láctico), $R= 1:1:1$.

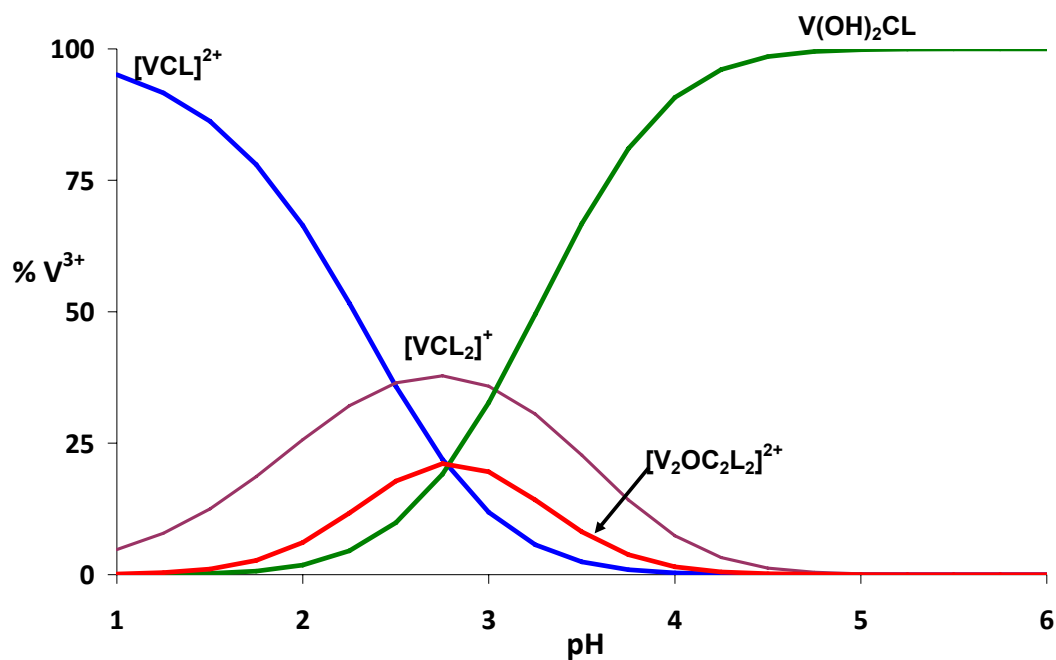


Figura 43. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{V}^{3+} - \text{C-HL}$ (HL = ácido láctico), $R=1:1:2$.

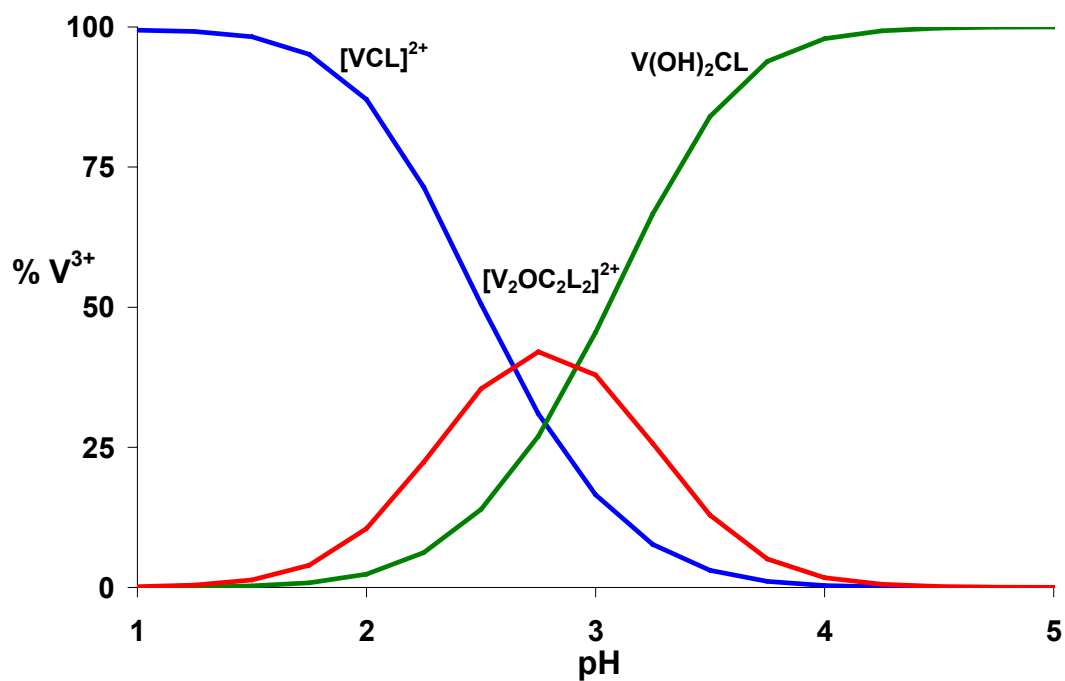


Figura 44. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{V}^{3+} - \text{C-HL}$ (HL = ácido láctico), $R=1:2:1$.

De las **figuras 42-44** se observa la predominancia del complejo $[VCL]^{2+}$, en la zona ácida la cual es muy abundante. En el intervalo $2.0 < \text{pH} < 4.00$ y $R=1:1:2$, se forma el complejo $[V_2OC_2L_2]^{2+}$, poco abundante; en las otras relaciones empleadas no se observó la formación de la misma. También se reporta la presencia del dímero $[V_2OC_2L_2]^{2+}$ que se forma en el intervalo $2.0 < \text{pH} < 4.00$ en todas las relaciones R . Es importante señalar que este complejo es la única especie polinuclear obtenida en este trabajo, de todos los sistemas estudiados. Finalmente, la hidroxoespecie $V(OH)_2CL$ es muy abundante por encima de pH 4, su proporción es prácticamente constante independiente de la relación R empleada.

6. CONCLUSIONES

1. Se determinaron las constantes de acidez de los ligandos: ácido oxálico, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido láctico y el sistema H^+ -2,2'-bipiridina. Para el ácido oxálico (H_2L = ácido oxálico) H_2L/HL^- ($-\log \beta_{p0r}$ 1.277(8)); H_2L/L^{2-} ($-\log \beta_{p0r}$ 5.067(8)). Para ácido fosfórico (H_3L = ácido fosfórico) H_3L/H_2L^- ($-\log \beta_{p0r}$ 1.44(1)), H_3L/HL^{2-} ($-\log \beta_{p0r}$ 7.76(1)); H_3L/L^{3-} ($-\log \beta_{p0r}$ 18.78(2)). En el caso del ácido cítrico (H_3L = ácido cítrico) H_3L/H_2L^- ($-\log \beta_{p0r}$ 3.009(3)); H_3L/HL^{2-} ($-\log \beta_{p0r}$ 7.369(4)); H_3L/L^{3-} ($-\log \beta_{p0r}$ 12.816(4)). El ácido láctico $Hlac/lac^-$ (HL = ácido láctico) ($-\log \beta_{p0r}$ 3.927(5)). Finalmente en el caso del sistema H^+ -2,2'-bipiridina (brevemente C) C/HC^+ ($\log \beta_{p0r}$ 5.193(7)) obtenidas en KCl 3.0 M a 25 °C, utilizando medidas de $emf(H)$.
2. Se consiguió determinar las constantes de formación de complejos de vanadio(III) - 2,2'-bipiridina con los ligandos proveniente de los equilibrios ácido-base de: ácido oxálico, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido láctico, reportando los siguientes complejos con sus respectivas constantes de formación:
 - Para el sistema H^+ -V(bipi)- ácido oxálico se obtuvieron los complejos: $[VCHL]^{2+}$ ($\log \beta_{pqr}$ 17.37(6)), $[VCL]^+$ ($\log \beta_{pqr}$ 15.34(7)), $V(OH)CL$ ($\log \beta_{pqr}$ 12.46(6)), $[V(OH)_2CL]^-$ ($\log \beta_{pqr}$ 5.0(2)), $[V(OH)_3CL]^{2-}$ ($-\log \beta_{pqr}$ 3.2(1)).
 - Para el sistema H^+ -V(bipi)- ácido fosfórico se obtuvieron los complejos: $[VCH_2L]^{2+}$ ($\log \beta_{pqr}$ 11.47(3)), $[VCHL]^+$ ($\log \beta_{pqr}$ 8.37(7)).
 - Para el sistema H^+ -V(bipi)- ácido cítrico se obtuvieron los complejos: $[VCHL]^+$ ($\log \beta_{pqr}$ 9.63(1)), VCL ($\log \beta_{pqr}$ 6.92(4)), $[V(OH)CL]^-$ ($\log \beta_{pqr}$ 1.87(9)), $[V(OH)_2CL]^{2-}$ ($-\log \beta_{pqr}$ 5.3(2)).

- Para el sistema H^+ -V(bipi)- ácido láctico se obtuvieron los complejos: $[VCL]^{2+}$ ($\log \beta_{pqr}$ 17.58(7)), $[V(CL_2)]^+$ ($\log \beta_{pqr}$ 18.0(1)), $V(OH)_2CL$ ($\log \beta_{pqr}$ 12.02(7)), $[V_2OC_2L_2]^{2+}$ ($\log \beta_{pqr}$ 32.7(4)).

7. RECOMENDACIONES.

1. Se sugiere proseguir con estudios en este campo de equilibrio en solución, donde se varíe las concentraciones de los ligandos y las relaciones **R** de mezcla entre los componentes de los complejos ternarios de vanadíos del presente trabajo con la finalidad de obtener información a pH más elevados para investigar si se puede evitar la inestabilidad del sistema por precipitaciones de algunos complejos de alto peso molecular.
2. Proponer estudios futuros que apoyados en la información del presente trabajo tengan con el objeto de aislar los sólidos de los complejos de coordinación de vanadio investigados, usando como base la zona de máxima estabilidad de las especies en los diagramas de distribución. Con lo que luego se lograría hacer caracterización que involucre información fundamental como son datos de solubilidad, color, apariencia, punto de fusión, descomposición, etc. Resultados que son muy valiosos para la química como ciencia o aplicación. En la búsqueda de ampliar aún más el conocimiento de estos compuestos se recomendaría realizar estudios de la estructura de las moléculas, detección de los modos de coordinación de los ligandos, estudios espectroscópicos, cristalografía de rayos X y un sin fin de ensayos que permiten comprender mejor a estos complejos.

1. Química de los compuestos de Coordinación. Dirección Nacional de Servicios Académicos Virtuales de La Universidad Nacional de Colombia. Actualizada el 16 Mar(2010).
http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/ciencias/2000189_1/html/quimica-de-coordinacion-introduccion.html.
2. Vanadio. Wikipedia. Actualizada el 21 Mar (2010).
<http://www.es.wikipedia.org/wiki/Vanadio>.
3. Weckhuysen B.M., Daphne, Keller E., *Catalysis Today*, 78, (2003).
4. Cotton F.A, Wilkinson G, *Química Inorgánica Avanzada*, Ed. Lisuma, Mexico, (1975).
5. vanadium. U.S.Geolical Survey. Actualizada el 14 de mayo (2010)
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/vanadium/index.html#myb>
6. Richard B.K., Wilborn C.D, Taylor L., Campbell B., Almada A.L, Collins R., *ISSNExecise & sports nutrition review: research & Recommendations. Journal of the international Society Nutrition*, 7:7. Doi: 10.1186/1550-2783-7-7 (2010).
7. Rawal S.B, Singh M.V, Salhan A., Selvamurthy W., Tyagi A.K, Kumar S., *International Journal of Biometeorology*, 40, 2, 95-8 (1997).
8. Katherine H.T., Orvig Ch., *Coordination Chemistry Reviews* 219–221, 1033–1053 (2001).
9. Evangelou A.M., *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 42, 249–265 (2002).
10. Ward Thomas R. *Ligand Design for Transition Metal Catalysis: From α -Olefin Polymerization to Enantio selective Hydrogenation of Prochiral Olefins*. TEG , Universite Neuchâtel (2002).
11. Tamás K., Tamás J., Hollender D., Dörnyei Á., Enyedy É.A., Pessoa J.C. *Coordination Chemistry Reviews*, 252, 10-11, 1153-1162 (2008).
12. Margaret C.C., Cros G.H., Serrano J.J., Lazaro R., McNeill J.H., *Diabetes Research and Clinical Practice*, 20, 2, 111-121 (1993).
13. Bolkent S., Bolkent S., Yanardag R., Tunali S., *Diabetes Research and Clinical Practice*, 70, 2, 103-109 (2005).

14. Ming Li, Ding W., Baruah B., Crans D. C., Wang R., *Journal of Inorganic Biochemistry*, 102, 10, 1846-1853 (2008).
15. Theberge J.F., Mohamad Z., Pandey S.K., Srivastava A.K., *Archives of Biochemistry and Biophysics* 420, 9–17 (2003).
16. Debbie C.C., Smee J.J., Gaidamauskas E., Yang L., *Chem. Rev.*, 104, 849-902 (2004).
17. Hernández D., *Estudio de los complejos de vanadio(III) y el aminoácido leucina*, TEG, Escuela de Química, Fac. Ciencias, UCV (2009).
18. Brito F., *An. Fís. Quím.* (Madrid), 62, 193 (1966).
19. Gandeboeuf J., Souchay P., *J. Chim. Phys.*, 56, 358 (1959).
20. Brito F., Lewis D., *Arkiv kemi*, 26, 401 (1967).
21. Pajdowski L., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 433 (1966).
22. Jezowska-Trzebiatowska, Wajda X., *Bull. Polon. Sci.*, 6, 249 (1954).
23. Lybing A., *Arkiv kemi*, 6, 21 (1953).
24. Boeri A., Ehrenberg J., *Arch. Biochem. Biophys.*, 50, 404 (1954).
25. Crans D.C., Smee J.J., Gaidanauskas E., Yang L., *Chem. Rev.*, 104, 849-902 (2004).
26. Kanamori Kan, *Coordination Chemistry Reviews* 237, 147–161 (2003).
27. Meier, R., Boddin, M., Mitzanheim S., Kanamori K., *Metal Ions in Biological system.*, 31, 45-88 (1995).
28. Petit L., Powell K., *Stability Constants Database*, IUPAC and Academic Software, UK, (1999).
29. Evangelou A.M., Karkabounas S., Kalpousos G., Malamas M., Liasko R., Stefanou, Vlahos A. T., *Cancer Lett.*, 119, 221-227 (1997).
30. Pajdowski L., Karwecka Z., *Rocz. Chem.*, 44(10), 1957 (1970).

31. Bukietynska K., Krot-Lacina K., *Polyhedron*, 20, 2353-2361 (2001).
32. Konstantatos J., Kalatzis G., Vrachnou-Astra E., Katakis D., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2461-2468 (1985).
33. Castillo M., Ramirez E., *Transition Met. Chem.*, 9, 268-270 (1984).
34. Brito F., Araujo M.L., Lubes V., D'Ascoli A., Mederos A., Gili A., Dominguez S., Chinea E., Hernandez R., Armas M.T., Baran E., *J. Coord. Chem.*, 58, 501, (2005).
35. Papaioannou, A., Manos, M., Karkabounas S., Liasko R., Evangelou A., Corria, I., Kalfakakou V., Pessoa J., Kkabanos T., *Journal of Inorganic Chem.*, 98, 959-968 (2004).
36. Kanamori K., Ookubo Y., Ino K., Kawai K., Michibata H., *Inorg. Chem.*, 30, 3832-3836 (1991).
37. *Alimentos ricos en oxalate*. Actualizada el 23 Sep (2008) Nutricion.pro. <http://www.nutricion.pro/alimentos/alimentos-ricos-en-oxalato>.
38. *Cálculos Renales*. MedlinePLus enciclopedia medica. Modificada el 25 Feb (2010). <http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/spanish/ency/article/000458.htm>.
39. Wade L. G., *Química Orgánica*, 5ª Edición, Pearson Educación, México (2003), pag 453, 900-1170.
40. Rodríguez T., *Estudio de los Complejos de Vanadio de Valencia Mixta (IV, V) y el Ácido Oxálico (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG, Esc. Química. Fac. Ciencias. UCV (2009).
41. Petit L., Powell K., *Stability Constants Database*, IUPAC and Academic Software, UK, (1999).
42. Cannon R., Kibrick A., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2314 (1938).
43. Schwarzenbach G., Fischer A., *Helv. Chim. Acta*, 43, 1365 (1960).
44. Daniele P., Sonogo S., Ronzani M., *Ann. Chim. (Rome)*, 75, 245 (1985).
45. Lu Q., Motekaitis R.J., Reibenspies J.J., Martell A.E., *Inorg. Chem.*, 34, 4958 (1995).

46. Yue Fang, Daheng You, *Huaxue Tongbao (Chem. China)*, 4, 54 (1990).
47. J. Brizuela, *Estudio de Formación de Complejos de Vanadio(IV) con oxalatos en Solución Acuosa*, Esc. Química, Fac. de Ciencias UCV (1978).
48. R. Figuera, *Estudio de Formación de Complejos de Vanadio(V) con oxalatos en Solución Acuosa*, Esc. Química, Fac. de Ciencias UCV (1998).
49. Rosas Héctor, *Estudio de Formación de Complejos Ternarios de Vanadio(III) con Cisteína en Solución Acuosa*. TEG, Esc. Química. Fac. Ciencias. UCV (2006).
50. McMurry J., *Organic Chemistry*. Fifth edition. Brooks /Cole (2000). Pag 262-268, 846-873, 1010-1017
51. Rosas Héctor, *Estudio de Formación de Complejos Ternarios de Vanadio(III) con Cisteína en Solución Acuosa*. TEG, Esc. Química. Fac. Ciencias. UCV (2006).
52. Arkari K., Kiss T., Bertani R., Martin R., *Inorg. Chem.*, 35, 7089 (1996).
53. Turner O., M. dos Santos et al., *Anal. Chim. Acta*, 258, 259 (1992).
54. Daniele P., Robertis A., De Stefano C., *J. Solution Chem.*, 20, 495 (1991).
55. Ferroni G., Antonetti G., Romanetti R., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3269 (1973).
56. Ferroni G., Antonetti G., Romanetti R., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2695; 2698 (1974).
57. Havel J., Hogfeldt E., *Chimica Scripta*, 5, 164 (1974).
58. Mesmer R., Basey C., *J. Solution Chem.*, 3, 307 (1974).
59. Gresser M., Tracey A., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 6229 (1986).
60. Daniele P., Sonego S., Ronzani M., et al., *Ann. Chim. (Rome)*, 75, 245 (1985).
61. Linder P, Little J., *Talanta*, 32, 83 (1985).
62. Lehninger A., *Principles of Biochemistry* 4th Editorial Reviews (2005).
63. Kiss T., Buglyo P., Sanna D. Micera G., et al., *Inorg. Chim. Acta*, 239, 145 (1995).
64. Christie C., Cummins D., Duffield W., *J. Inorg. Biochem.*, 42, 273 (1991).

65. Pearce K., Creamer L., *Australian J. Chem.*, 42, 273 (1991).
66. Hedwing G., Liddle J., Reeves R., *Australian J. Chem.*, 33, 1685 (1980).
67. Gregor J., Powell H., *Australian J. Chem.*, 39, 1851 (1986).
68. Tripathy K., Patnaik R., *J. Indian Chem. Soc.*, 43, 772 (1966).
69. Okac A., Kolarik Z., *Collec. Czech. Chem. Commun.*, 21, 1 (1959).
70. F.L. Da Costa. Estudio de complejos ternarios entre vanadio(III) con los ácidos picolínico y dipicolínico y algunos bioligandos. TEG, USB (2006).
71. Fang Yie, You Daheng, *Huaxue Tongbao (Chem. China)*, 4, 54 (1990).
72. Micera G., Sanna D., Dessi A., Kiss T., Buglyo P., *Gazz. Chim. Ital.*, 123, 573 (1993).
73. Bonniol A., Vieles P., *J. Chim. Phys.*, 65, 414 (1968).
74. Cannon R., Kibrick A., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 2314 (1938).
75. Savaridasson J., Krishnaswamy P., John N. L., *Metal-Organic Compounds*, 61, 10, 1965-1967 (2005).
76. Savaridasson J., Krishnaswamy P., John N. L., *Metal-Organic Compounds*, 62, 3, 528-531 (2006).
77. Pflugfelder P.; O'Neill B.; *The Canadian journal of cardiology*, 7, 1, 5-10 (1991).
78. Alexander R., Gilda S., *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 19, 13, 3423-3425 (2009).
79. Shaib N., El-Ezaby M., Ghodsain R., *Polyhedron*, 9, 629 (1990).
80. Mironov V., Kiselev V., Pashkov G., Sanina L., *Zhur. Neorg. Kim.*, 42, 1876 (1997).
81. Capone S., Robertis A., et al., *Talanta*, 32, 675 (1985).
82. Daniele P., Rigano C., et al., *Talanta*, 32, 78 (1985).
83. Schwarz H., Creutz C., Sutin N., *Inorg. Chem.*, 24, 433 (1985).

84. Irving H., Mellor D., *J. Chem. Soc.*, 5222; 5237 (1962).
85. Bricual J., Lubes V., Araujo M.L, Brito F., *J. Chil. Chem. Soc.* 49, 4, 285-288 (2004).
86. Haushalter R.C., *Inorg. Chem.*, 32 (17) 3700 – 3704 (1993).
87. Plasma. Wikipedia. Actualizada el 13 julio (2010).
http://es.wikipedia.org/wiki/Plasma_sangu%C3%ADneo.
88. Natelson S. *Techniques of Clinical Chemistry* Ed. Charles C. Thomas Publisher pag 256, 275, 442 (1971).
89. Oxalate, plasma. Mayo Medical Laboratories Actualizada el Mayo (2010).
<http://www.mayomedicallaboratories.com/search.php?q=Oxalate%2C+Plasma>.
90. Harvey D., *Modern analytical Chemistry*. Equilibrium Chemistry. Ed. McGraw-Higher Education. (2000).
91. Blackburn T. R., *Equilibrium A chemistry of Solutions*. Ed. Rinehart and Winston, inc. (1969).
92. Lema J., *Seminario de Investigación*, Escuela de Química, Fac. Ciencias, UCV (2010).
93. Biedermann G., Sillén L. G., *Arkiv Kemi*, 5,425 (1953).
94. Basolo F., Johnson R., *Química de los compuestos de coordinación*, Editorial Reverté, S.A., (1976).
95. Sillén L.G., *Acta Chem. Scand.*, 8, 299-317 (1954).
96. Högfeldt E., Simone N., *Acta Chem. Scand. A* 33, 7 (1979)
97. Serio A., *Disociación de los vanadatos en medio alcalino por medio de medidas de emf(H)*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (1986).
98. Rossotti F. y Rossotti H. , *The Determination of Stability Constants*, Mac Graw Hill, Londres (1961).

99. Hernández Y., *Estudio de los complejos de vanadio(III) y acetilacetona por medio de medidas emf(H) y UV-VIS / EMF(H) en KCl 3.0 M y a 25 °C*. TEG. Facultad de Ciencias. UCV. (2007).
100. L.G. Sillén. *Master Variables and Activity Scales*, en *Advances in Inorganic Chemistry Series*, 65 (3), 45 (1967).
101. L.G. Sillén, O. Warnquist, *Arkiv. Kemi*, 31, 315 (1962).
102. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, A. Gili, S. Dominguez, E. Chinae, R. Hernandez, M.T. Armas, E. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58, 501, (2005).