

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



**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE VALENCIA MIXTA V(IV,V) CON LA
LEUCINA POR MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES (KCI 3.0 M, 25° C)**

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la ilustre Universidad Central de
Venezuela por el T.S.U. Angel D.
Acevedo Del C., para optar al título de
Licenciado en Química

Caracas, Mayo 2014

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

ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE VALENCIA MIXTA V(IV,V) CON LA LEUCINA POR MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES (KCl 3.0 M, 25° C)

presentado por el T.S.U. **Angel Daniel Acevedo Del Castillo**, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

Dra. Mary Lorena Araujo

(Tutor)

Dr. José Daniel Martínez Valera

(Tutor)

Dra. Marisol Ortega

(Jurado)

Dra. Karla Carbonell

(Jurado)

Dra. Mary Lorena Araujo, Profesora e Investigadora Titular del Centro de Equilibrio en Solución y Dr. José D. Martínez V., Profesor e Investigador Asociado del Centro de Equilibrio en Solución, de la Universidad Central de Venezuela.

CERTIFICAMOS: Qué el presente Trabajo Especial de Grado, titulado

ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS DE VALENCIA MIXTA V(IV,V) CON LA LEUCINA POR MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES (KCl 3.0 M, 25° C)

que presenta el T.S.U. **Angel Daniel Acevedo Del Castillo**, para optar al Título de Licenciado en Química, ha sido realizado en los laboratorios del Centro de Equilibrios en Solución de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela bajo nuestra dirección, durante el año 2013 y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Marzo de 2014

Dra. Mary Lorena Araujo (Tutor)

Dr. José Daniel Martínez Valera (Tutor)

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación, se estudió la formación de los complejos de vanadio valencia mixta (IV, V) con la leucina por medio de medidas de la fuerza electromotriz, en disolución acuosa de KCl 3.0 M a una temperatura constante de 25°C.

El experimento se llevó en dos etapas fundamentalmente, en la primera se estudio el sistema H⁺-HL (HL = leucina), obteniendo como resultado las constantes de acidez en términos del *pKa* empleando el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP, siendo el *pKa*₁= 2.78(3) y el *pKa*₂= 9.66(3) con una dispersión, $\sigma(\theta_L)= 0.02_6$. En la segunda etapa se calcularon las constantes de formación de los complejos para el sistema de valencia mixta H⁺-V(IV,V)-leucina, para las relaciones metal:metal.ligando; 1:1:1, 1:1:2 y 1:1:4, donde el modelo más ajustado, posterior al tratamiento de los datos experimentales con los programas de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP y LETAGROP/FONDO, sugiere la presencia de las especies: [H(HV₂O₃)L]³⁺, [HV₂O₃L]³⁺, [V₂O₃L]²⁺, [(OH)V₂O₃L]⁺, (OH)₂V₂O₃L, [HV₂O₃L₂]²⁺, [V₂O₃L₂]⁺ y (OH)V₂O₃L₂.

AGRADECIMIENTO

En primer lugar a Dios, gran arquitecto que nos da cada día todas las condiciones y herramientas para hacer de lo imposible algo posible, permitiéndonos crecer y auto desarrollarnos con cada paso que damos en este maravilloso juego llamado vida.

Con profundo agradecimiento hacia todos aquellos grandes profesionales que durante mi formación universitaria brindaron su valioso aporte científico y humano, que con tanto esfuerzo han alcanzado y con un entusiasmo incondicional me fue compartido, a mis tutores y amigos Dra. Mary Lorena Araujo y Dr. José Daniel Martínez.

A todos los compañeros que a lo largo de mi carrera fueron parte fundamental del equipo para el logro de objetivos comunes, especialmente a Natascha Egurrola y Herliana Flores quienes representaron un gran apoyo a lo largo del desarrollo del trabajo de investigación.

No quisiera pasar por alto la oportunidad para agradecer a toda la comunidad UCV, donde vivencié la confluencia de ideas distintas en armonía y con un mismo objetivo, que hoy brilla más que nunca: Vencer la sombra!

INDICE

SIMBOLOS	8
1.INTRODUCCIÓN	9
1.1 Generalidades de los metales de transición.....	10
1.2 Química del vanadio (V).....	15
1.3 Química del vanadio (IV).....	17
1.4 Complejos de vanadio de valencia mixta (IV,V).....	22
1.5 Química del ligando (Leucina).....	24
1.6 Complejos de V(IV), V(V) y valencia mixta (IV,V) con leucina	27
1.6.1 Sistema H ⁺ -V(IV)-leucina.....	27
1.6.2 Sistema H ⁺ -V(V)-leucina.....	28
1.6.3 Complejos de vanadio de valencia mixta (IV,V) y leucina.....	28
2.OBJETIVOS	30
2.1 Objetivo general.....	31
2.2 Objetivos específicos.....	31
3.FUNDAMENTO TEÓRICO	32
3.1 Disoluciones electrolíticas y las actividades.....	33
3.2 Escala de actividades.....	35
3.3 Ley de acción de masas.....	36
3.4 Constantes de formación.....	37
3.5 Factores que determinan la estabilidad de los complejos.....	38
3.6 Determinación de las constantes de estabilidad.....	40
3.7 Medidas de <i>emf</i> (H).....	40
4.METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	43
4.1 Calibración del material volumétrico.....	44
4.2 Reactivos empleados.....	44
4.3 Preparación de disoluciones.....	44

4.4 Equipos de medida.....	45
4.5 Procedimiento para realizar las medidas de $emf(H)$	46
4.5.1 Procedimiento de medida de $emf(H)$ para el sistema H^+ -HL.....	47
4.5.2 Procedimiento de medida de $emf(H)$ para el sistema H^+ -V(IV,V)-HL.....	47
4.6 Tratamiento de los datos experimentales.....	48
5.RESULTADOS Y DISCUSION.....	51
5.1 Sistema H^+ -leucina (HL).....	52
5.2 sistema H^+ -V(V,IV)-L (L=Leucina).....	55
6.CONCLUSIONES.....	70
7.REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72
8.APENDICES.....	77

SÍMBOLOS

H, B, C, L	Concentraciones totales analíticas de protones, metal, metal, ligando
h, b, c, ℓ	Concentraciones en equilibrio de protones, metal, metal, ligando
β_{pqrs}	Constante de estabilidad de un complejo $H_pB_qC_rL_s^{p+q+r-s}$, brevemente (p, q, r,s)
C_{pqrs}	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r,s)
<i>emf</i> (H)	Medida de fuerza electromotriz
E	Potencial (mV) de la pila REF//S/EV
S	Disolución problema
REF	Electrodo de referencia
E_o	Potencial estándar del electrodo (mV)
EV	Electrodo de vidrio
{H}	Disolución de ácido fuerte HCl 100mM
{OH}	Disolución madre de base fuerte KOH 100 mM
J	Parámetro relacionado con el potencial de unión líquida de la pila
{mi}	Medio iónico inerte KCl 3.0 M
M, mM	mol/L, milimol/L respectivamente
<i>pH</i>	$-\log h$
σ	Dispersión = $\sqrt{U/(ns.np - nk)}$
U	Suma de mínimos cuadrados
$\theta_L, \theta_B, \theta_C$	Nº medio de moles de H^+ asociados por mol de ligando, de V(IV) y V(V) respectivamente.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades de los metales de transición

Los elementos de transición son aquellos elementos que se encuentran en la parte media de la tabla periódica. Constituyen una transición entre los elementos capaces de formar bases al reaccionar con el agua, ubicados del lado izquierdo de la tabla y aquellos capaces de formar ácidos que se encuentran a la derecha.¹

En algunos casos se definen a estos elementos como aquellos que poseen las capas *d* o *f* parcialmente ocupadas, sin embargo esto excluiría de la definición a los elementos cinc, cadmio y mercurio, es por ello que se puede ampliar este concepto e incluir a todos los elementos del bloque *d* y *f*. Todos poseen propiedades fisicoquímicas que permiten clasificarlos como metales, en cuanto a su dureza, capacidad de conducir calor y electricidad, elevados puntos de fusión y de ebullición, entre otras. Además de ello poseen ciertas características particulares como, salvo en algunas excepciones, la capacidad de presentar una valencia variable originado que sus iones y compuestos sean coloreados en la mayoría de los casos. Pueden formar compuestos de coordinación.²

Estos elementos están subdivididos en tres grupos principales: los elementos de transición propiamente dichos, que son aquellos que poseen su capa *d* incompleta, los lantánidos y los actínidos. Estos dos últimos grupos pertenecientes al bloque *f* suelen denominarse también tierras raras o elementos de transición interna.¹

El elemento más liviano de los metales de transición es el escandio (Sc), de configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$, junto a los otros nueve elementos siguientes en su periodo conforman la llamada primera serie de transición. Estos elementos son el

Titanio (Ti), Vanadio (V), Cromo (Cr), Manganeseo (Mn), Hierro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Cobre (Cu) y Zinc (Zn).²

El elemento de interés en el presente trabajo de investigación es el vanadio. Este fue descubierto por Andrés del Río Fernández, en México para el año 1801 y redescubierto por Nils Gabriel Sefström en 1830, denominado así por Vanadis, la Diosa Escandinavia de la belleza y el amor. Este elemento ocupa el lugar número 22 en niveles de abundancia en la esfera terrestre, es un metal de color grisáceo con densidad de $6,11\text{g/cm}^3$, peso atómico relativo de 50,95 u.m.a., punto de fusión de 1910°C y punto de ebullición de 3600°C . Posee el número atómico 23, derivándose una configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^34s^2$.³

Se conocen más de sesenta minerales de vanadio, pero existen pocos depósitos donde se encuentren concentrados. Los minerales más importantes son la patronita VS_4 , la vanadita $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ y la carnotita $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, así como otros minerales mencionados en la **tabla 1**. Representa uno de los constituyentes metálicos no deseados en el petróleo, siendo también encontrado en algunos animales marinos como las ascidias y el hongo amanita munscaria.^{2,4,5}

Tabla 1. Ejemplos de minerales de vanadio.⁶

Mineral	Formula	Mineral	Formula
Barnesita	$\text{Na}_2\text{V}_6\text{O}_{16} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Hummerite	$\text{KMgV}_5\text{O}_{14} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Hewettite	$\text{CaV}_6\text{O}_{16} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Pascoite	$\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$
Huemulite	$\text{Na}_4\text{MgV}_{10}\text{O}_{28} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	Rossite	$\text{CaV}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

El vanadio es un elemento muy reactivo frente al oxígeno, nitrógeno y carbono. Comercialmente se emplea en fundición de hierro y para la elaboración de aceros, para proveer a este de tenacidad y ductibilidad, también en la fabricación de catalizadores de oxidación y como agente colorante en la industria cerámica. Sin embargo el vanadio ha comenzado a jugar un papel importante en el campo de la química bioinorgánica, encontrándose efectos favorables de ciertos complejos en el tratamiento de la diabetes, la terapia contra el cáncer, presentando actividad anti-inflamatoria, como ayudante en el control de la hipertensión y la obesidad, estimula la mineralización de huesos y dientes, promoviendo la reparación ósea. No obstante el vanadio es capaz de ejercer efectos tóxicos que dependen de la especiación, concentración, vía de suministro y tiempo de exposición al mismo. Entre los efectos sobre la salud por exposición prolongada se encuentra afección de pulmones, garganta y ojos.^{2, 7-9}

Como se mencionó anteriormente los complejos de vanadio presentan propiedades insulino-miméticas y la ventaja de utilizarlos como medicamentos para la diabetes, reposa sobre el hecho de que se pueden administrar por vía oral, con lo que representaría una opción potencial para disminuir o reducir en los pacientes que padecen Diabetes tipo I, insulino-dependientes las inyecciones diarias. Además los complejos de vanadio que poseen ligandos orgánicos, por lo general presentan una toxicidad mucho menor que la de otros complejos con ligandos no orgánicos.¹⁰

Los estados de oxidación del vanadio más comunes son: +2,+3,+4 y +5. De los cuales solo el V(III), (IV) y (V) son encontrados en los sistemas biológicos. Sin embargo también han podido observarse óxidos de valencia mixta, como por ejemplo el V_6O_{13} de V(V) y V(IV).¹⁰

Los estados de oxidación y la respectiva estereoquímica asociada a los compuestos de vanadios pueden observarse en la **tabla 2**.

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

Estado de oxidación	Numero de coordinación	Geometría	Ejemplos
V ⁻¹ , d ⁶	6	Octaédrica	V(CO) ₆ ⁻ , Li [V (bipi) ₃].4C ₄ H ₈ O
V ⁰ , d ⁵	6	Octaédrica	V(CO) ₆ , V(bipi) ₃
V ¹ , d ⁴	6	Octaédrica Piramidal	[V(bipi) ₃] ⁺ η ⁵ - C ₅ H ₅ V(CO) ₄
V ^{II} , d ³	6	Octaédrica	[V(H ₂ O) ₆] ²⁺ , [V(CN) ₆] ⁴⁻
V ^{III} , d ²	3	Plana	V[N(SiMe ₃) ₂] ₃ , V{CH(SiMe ₃) ₃ } ₃
	4	Tetraédrica	[VCl ₄] ⁻
	5	Bipiramidal	
	6	Bpt	K ₄ [V(CN) ₇].2H ₂ O
V ^{IV} , d ¹	7	Bipiramidal pentagonal Octaédrica	<i>trans</i> - VCl ₃ (SMe ₂) ₂ , VCl ₃ (NMe ₃) ₂ K ₄ [V(CN) ₇].2H ₂ O [V (NH ₃) ₆] ³⁺ , [V(C ₂ O ₄) ₃] ³⁻ , VF ₃
	4	Tetraédrica Piramidal tetragonal Bpt	VCl ₄ , V(CH ₂ SiMe ₃) ₄ VO(acac) ₂ , PCI ₄ ⁺ VCl ₅ ⁻ VOCl ₂ <i>trans</i> -(NMe ₃) ₂
V ^V , d ⁰	6	Octaédrica	VO ₂ (rutilo), K ₂ VCl ₆ , VO(acac) ₂ pi
	8	Dodecaédrica	VCl ₄ (diars) ₂
	4	Tetraédrica	VOCl ₃
V ^V , d ⁰	5	Bpt	VF _{5(g)}
		Octaédrica	VF _{5(s)} , V ₂ O ₅ (muy distorsionado, casi bpt con un O distante); V ₂ S ₅
		Bipiramidal	
		pentagonal	VO(NO ₃) ₃ .CH ₃ CN, VO(Et ₂ NCS ₂) ₃

En medio acuoso el vanadio presenta distintas características según su estado de oxidación y el *pH* del medio, modificando esto la capacidad de absorción de energía electromagnética de la especie química, lo que permite observar cambios de color en las disoluciones de los mismos según su estado electrónico y entorno químico. En la **tabla 3** se hace referencia a este hecho.¹¹

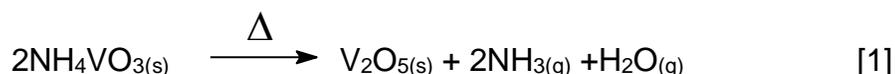
Tabla 3. Características generales del vanadio en disolución acuosa.¹¹

Valencia	Coloración	Condiciones	Especies
+2	Violeta	No reportadas	V^{2+} , VOH^+
+3	Azul-verdoso y marrón	$pH < 2.5$	V^{3+} , VOH^{2+} , $V_2(OH)_2^{4+}$, $V_2(OH)_3^{3+}$
+4	Azul marino	$pH < 3$	VO^{2+} , $VOOH^+$, $VO_2(OH)_2^{2+}$, $VO(OH)_2$
		$4 < pH < 10$	$VO(OH)_2(s)$, $V_8O_{42}^{12-}$
+5	Amarillo claro	$1 < - pH < 4$	VO_2^+ , VO_2OH
	Anaranjada	$5 < pH < 7$	$H_nV_{10}O_{28}^{n-6}$; (n=3-0)
	Incolora	$8 < pH < 10$	VO_3^- , $V_2O_6^{2-}$, $HV_4O_{13}^{5-}$, $HV_2O_7^{3-}$
		$10 < pH < 14$	HVO_4^{2-} , $V_2O_7^{4-}$, VO_4^{3-}

Existe evidencia experimental de la formación de complejos de vanadio con dipéptidos que involucran interacciones metal-grupo hidroxílico, cuando estos contienen un grupo funcional en la cadena lateral, encontrándose otros complejos adicionales a los esperados tradicionalmente.¹²

1.2 Química del vanadio (V)

El óxido de vanadio (V) se obtiene por calentamiento del metal finamente dividido en exceso de oxígeno, obteniéndose también como sub producto otros óxidos. Comúnmente se obtiene a partir del calentamiento del metavanadato de amonio [1].



Este óxido es ligeramente soluble en agua (aproximadamente 0.007 g/L) generando una solución ácida de color amarillo.¹²

El V_2O_5 posee propiedades fundamentalmente ácidas, lo que convierte a las soluciones alcalinas en un buen disolvente, sin embargo presenta cierta solubilidad frente a algunos ácidos. Por ello las disoluciones de vanadio (V) se preparan generalmente disolviendo V_2O_5 en medio ácido o alcalino, además de que presentan baja solubilidad en agua.¹³

En disoluciones débilmente ácidas diluidas de vanadio (V), las especies predominantes son el catión vanadilo(V) ($[\text{VO}_2(\text{H}_5\text{O})_4]^+$), brevemente VO_2^+ ($pK_a = 3.30$, NaClO_4 0.50 M),¹⁴ la molécula neutra HVO_3 ($pK_a = 3.70$, NaClO_4 0.50 M)¹¹ y el ión metavanadato VO_3^- ($pK_a = 7.7$, NaCl 0.5 M).¹⁵ Sin embargo, cuando el medio es fuertemente ácido, el catión más abundante es el VO_2^+ . Pero, en disoluciones más concentradas se forman una serie de decavanadatos de color anaranjado intenso,^{16,17} así como otros vanadatos de diferente nuclearidad,^{18,19} dependiendo del pH y la concentración total de vanadio(V), **B**.²⁰

En la **figura 1**, se puede observar la hidrólisis del V(V), mediante la gráfica de la carga por átomo de vanadio (ζ) en función del pH para diferentes valores de concentraciones totales de metal **B**. Se puede apreciar tres regiones o zonas bien diferenciadas entre sí, dos de equilibrios rápidos en medio ácido y alcalino, separadas por una tercera zona de equilibrios lentos entre $0.6 \ll 1.0$ la cual se le denomina como *región de inestabilidad*.^{15,18}

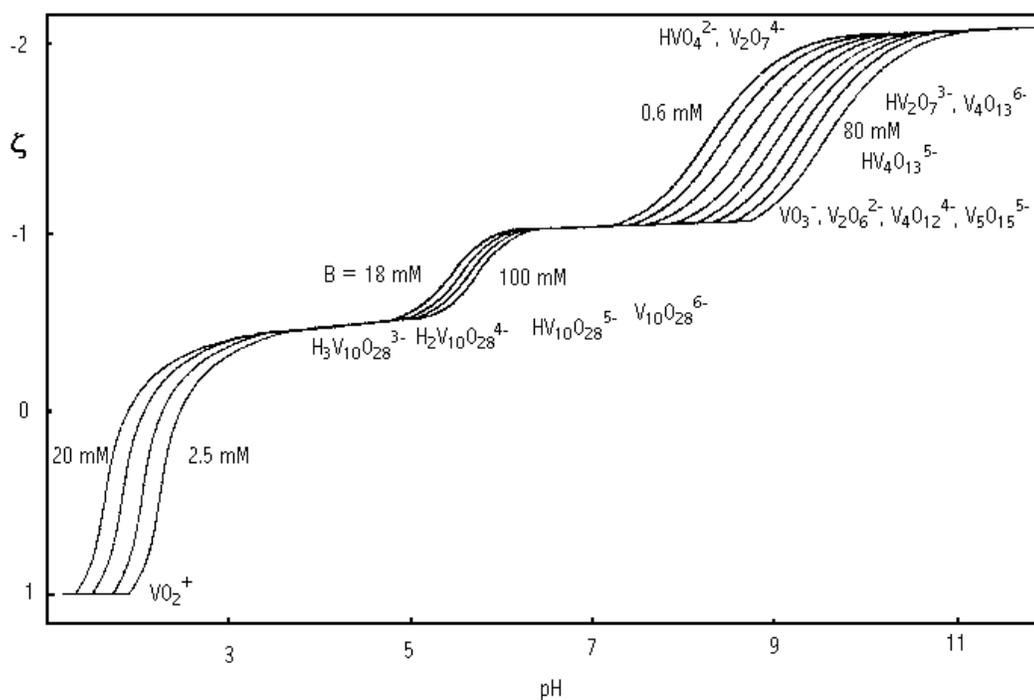


Figura 1. Carga por átomo de vanadio (ζ) en función del pH y la concentración total de V (V), **B**.²⁰

Como podemos observar de la figura anterior, la naturaleza de los vanadatos (V) en solución es muy compleja, debido a la gran cantidad de especies presentes, las cuales en algunos casos han resultado ser controversiales, por las contradicciones de cómo han sido determinadas por diferentes métodos y autores.^{20,21}

En la **tabla 4** se pueden observar las constantes de formación asociadas a la hidrólisis del Vanadio (V) en la zona ácida.

Tabla 4. Constantes de formación de las hidroxoespecies del V(V), obtenidas en la zona ácida para el sistema $H^+-VO_2^+$, en el medio iónico KCl 3.0 M a 25 °C.²⁰

Especie	$-\log_{pq}(3)$
$[H_3V_{10}O_{28}]^{3-}$	6.83(4)
$[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$	9.36(5)
$[HV_{10}O_{28}]^{5-}$	14.23(8)
$[V_{10}O_{28}]^{6-}$	20.5(20.2)
VO_3^-	6.99(2)
(θ_B)	0.010

θ_B = # medio de protones asociados por mol de V(V)

1.3. Química del vanadio (IV)

Desde 1899, antes del descubrimiento de la insulina, se administraban dosis orales de vanadato de sodio para mejorar a los pacientes con diabetes mellitus. Recientemente se ha encontrado que algunos compuestos de vanadio (en su mayoría con estructura de pirámide de base cuadrada o bipyramide trigonal) ayudan en el tratamiento de la diabetes tipo II, ya que mimetizan la actividad de la insulina, entre ellos se encuentran compuestos con oxo-vanadio(IV), **figura 2.**²²

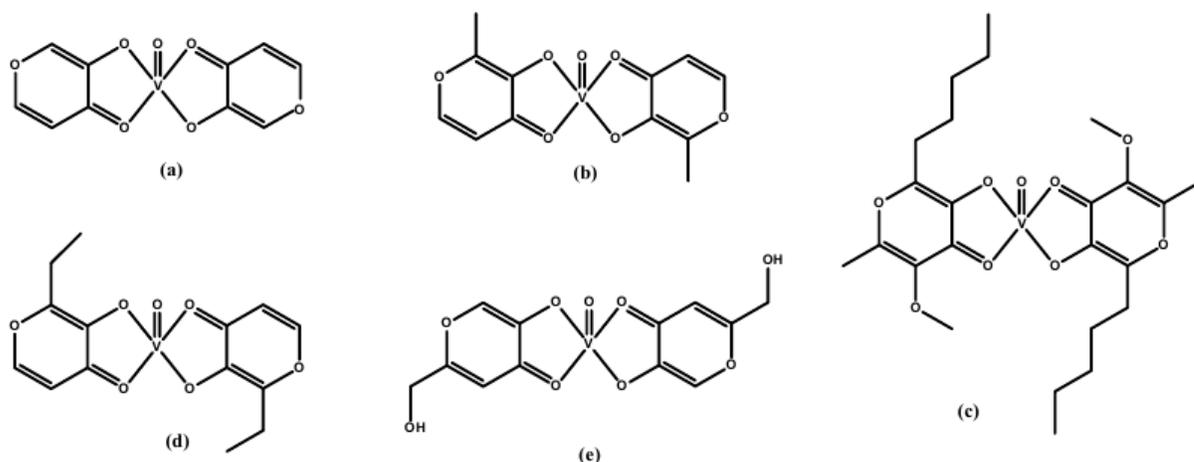


Figura 2. Compuestos de V(IV) con relevancia en el tratamiento de la diabetes tipo II, que presentan una geometría de pirámide de base cuadrada: a) bis(3-hidroxi-4-pironato)oxovanadio(IV), b) bis(malonato)oxovanadio(IV), c) bis(alixinato)oxovanadio(IV), d) bis(etilmalonato)oxovanadio(IV) y e) bis(kojato)oxovanadio(IV).²²

Este estado de oxidación es considerado el más estable en condiciones ordinarias, de allí su importancia frente a las otras especies de vanadio electrónicamente diferentes. Se obtiene generalmente a partir de la oxidación con O_2 del V(III) o por la reducción de los compuestos de V(V) con reductores relativamente suaves.²

De manera similar al V_2O_5 , el VO_2 es anfótero, pero en este caso la solubilidad es prácticamente similar tanto en ácidos como en bases. En soluciones fuertemente alcalinas existen iones de estructura compleja, que corresponden a especies de VO_4^{4-} , dando origen a los hipovanadatos, del tipo $M_2V_4O_9 \cdot 7H_2O$. Se pueden obtener igualmente especies de V(IV) a partir de la reacción a altas temperaturas y presiones reducidas del VO_2 y óxidos de los metales del grupo II de la tabla periódica. Posee la estructura del rutilo distorsionada por la presencia de pares de átomos de vanadio

unidos entre sí. El enlace $V=O$, es mucho más corto que los otros enlaces en una unidad VO_6 , de geometría octaédrica.^{2, 23,24}

Los compuestos de vanadio (IV) pueden considerarse en su mayor parte derivados del catión vanadilo (VO^{2+}) de configuración electrónica externa d^1 , sobre todo está presente en estructuras de coordinación piramidal o pseudo-octaédrico como catión aislado. En solución acuosa el catión $(VO(H_2O)_5)^{2+}$ es característico de este estado de oxidación existiendo un gran número de complejos derivados del mismo, los cuales se pueden aislar, encontrándose entre las más estables e importantes especies de vanadio manteniendo la unidad VO a través de una amplia serie de reacciones. Los complejos de oxovanadio (IV) son usualmente azul-verdosos y pueden presentar estructura de pirámide cuadrada pentacoordinada u octaédrica distorsionada con índice de coordinación seis.²

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

El enlace del grupo VO puede considerarse como un enlace múltiple, en el que el enlace se produce por una donación electrónica $O-V$ del tipo $p-d$. El carácter aceptor de electrones del vanadio frente al oxígeno del grupo VO se ve afectado frente a ligandos dadores, que aumentan la densidad electrónica sobre el metal y disminuyen sus propiedades aceptoras frente al oxígeno. Este hecho produce una disminución en el carácter de doble enlace $V=O$, que puede ser detectado por espectroscopia infrarroja, por el desplazamiento de la banda $V=O$, que deberá ser de diferente magnitud según el carácter dador del ligando utilizado.²⁵

Por la misma razón los espectros rse y electrónicos del VO^{2+} , son sensibles a la naturaleza del solvente.²⁵

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

Selbin, Holmes y Mc Glywn²⁶ realizaron un estudio sobre cincuenta y un complejos de oxovanadio (IV), registrando sus espectros infrarrojos en la región de 5000 a 650 cm^{-1} , tanto en estado sólido como en disolución. De los resultados obtenidos deducen que la frecuencia de tensión del grupo $\text{V}=\text{O}$ oscila en un margen de $985 \pm 50 \text{ cm}^{-1}$, observando además que el efecto de las fuerzas reticulares resulta prácticamente despreciable en el desplazamiento de las frecuencias, ya que esta variación no es superior a $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ entre un producto sólido y su disolución. Sin embargo, los ligandos unidos al VO^{2+} van a ejercer un marcado efecto en las frecuencias de tensión del enlace $\text{V}=\text{O}$ y las modificaciones que ocasionan permiten deducir las características estructurales y de enlace del compuesto.²⁵

M. Tachez y col.,²⁷ re-determinaron la estructura del ion $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ en la molécula de $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, modelando la molécula presentada en la **figura 3**.

El ión VO^{2+} se hidroliza a $\text{pH} > 3$ formando las especies $[\text{VOOH}]^+$, $[\text{VO}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ y $\text{VO}(\text{OH})_2$.^{11,28,29} En la **tabla 5**, se muestran las constantes de formación de las hidroxoespecies del V(IV), obtenidas en medio iónico KCl 3.0 M a 25 °C.²⁹

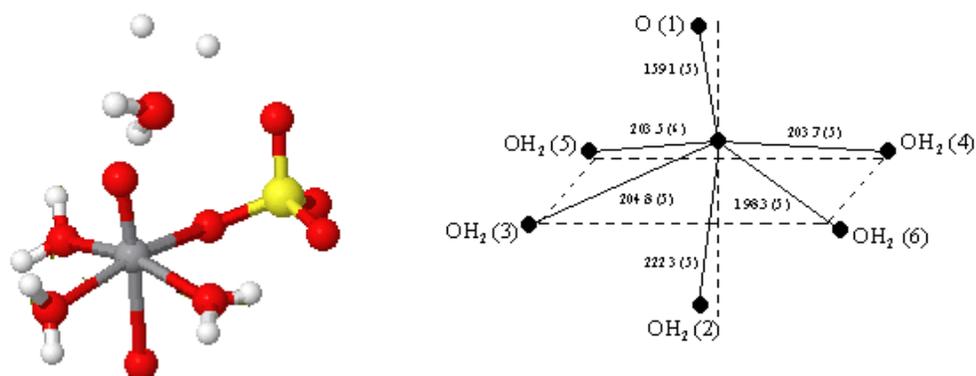


Figura 3. Estructura del ion $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ a partir de la sal $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.²⁷

Cuando el medio presenta un valor de pH de 4 precipita $\text{VO}(\text{OH})_2$ como un sólido gris pardo, el cual se disuelve en medio fuertemente alcalino formando vanadatos(IV) de estequiometría todavía no bien establecida, aunque sí se han aislado a partir de disoluciones alcalinas, cristales cuya estructura corresponden a la fórmula $[\text{V}_{18}\text{O}_{42}]$.^{28,30}

Tabla 5. Constantes de formación de las hidroxoespecies del V(IV), obtenidas en medio iónico KCl 3.0 M a 25 °C.²⁹

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

$\theta_B = \#$ medio de protones asociados por mol de V(IV)

1.4. Complejos de vanadio de valencia mixta (IV, V)

Los llamados complejos de valencia mixta, son aquellos que poseen dos o más centros metálicos, donde al menos dos de los metales involucrados poseen estados de oxidación diferentes, **figura 4**.¹⁰ Los electrones que generan esta diferencia en la capa de valencia no permanecen localizados sobre uno de los átomos, sino que son capaces de moverse entre las capas de valencia de los metales involucrados, siendo la velocidad de este movimiento electrónico una característica que permite clasificarlos. En primer lugar se ubican aquellos complejos donde la deslocalización de los electrones sobre los centros metálicos ocurre a una velocidad que permite caracterizar las propiedades de cada centro, determinadas por la superposición de las propiedades de cada tipo de ión involucrado. El otro caso viene dado por aquellas especies donde la velocidad del movimiento electrónico entre un centro metálico y otro es mayor, lo que no permite distinguir y por ende asignar estados de oxidación formales a los centros involucrados.³¹

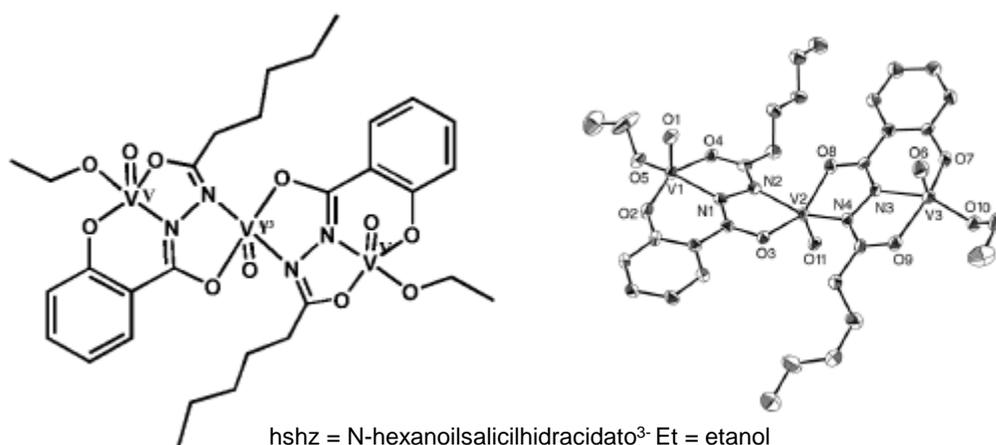
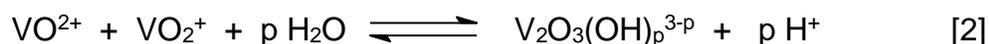


Figura 4. Complejo de valencia mixta de V(V,IV,V); $V_3O_3(hshz)_2(OEt)_2$.¹⁰

Cuando se mezclan disoluciones de V(IV) y V(V), en medio ligeramente ácido se genera una disolución de color verde intenso, producto de la formación del ion de valencia mixta $V_2O_3^{3+}$.³² Este ion se hidroliza dando lugar a la formación de las especies: $V_2O_3^{3+}$, $[V_2O_3(OH)]^{2+}$, $[V_2O_3(OH)_2]^+$, $V_2O_3(OH)_3$ y $[V_2O_3(OH)_4]^-$, según el esquema de reacción [2].³³



La **tabla 6**, reúne las constantes de formación obtenidas para el sistema $H^+ - V_2O_3^{3+}$, obtenidas en KCl 3.0 M a 25°C. ^{32,33}

Tabla 6. Constantes de formación del el sistema $H^+ - V_2O_3^{3+}$ (KCl 3.0 M, 25 °C). ^{32,33}

Especie	$-\log p_{qr}$ (3)
$V_2O_3^{3+}$	-1.48(3)
$[V_2O_3(OH)]^{2+}$	1.6
$[V_2O_3(OH)_2]^+$	2.86(3)
$V_2O_3(OH)_3$	7.1(2)
$[V_2O_3(OH)_4]^-$	10.6(1)
(θ_B)	0.028

$\theta_B = \#$ medio de protones asociados por mol de V(IV,V)

La geometría del ion $V_2O_3^{3+}$, ha sido caracterizada de varias maneras según la literatura. Según Schulz et al.,³⁴ propone que los átomos de vanadio se enlazan entre sí, a través de un puente oxo, según V(IV)-O-V(V), donde el electrón se deslocaliza desde el orbital dxy de uno de los centros metálicos, a través del orbital px del oxígeno

puente, al orbital dxy del otro centro metálico y que esta deslocalización depende de la capacidad de donación de los ligandos ecuatoriales.

1.5. Química del ligando (leucina)

El ligando que será empleado en este trabajo es un aminoácido, este es un compuesto nitrogenado que dentro de su estructura presenta un grupo carboxilo (-COOH) y uno amino (-NH₂) enlazados al mismo carbono, a este átomo de carbono se le denomina carbono alfa (C), **figura 5**.³⁵

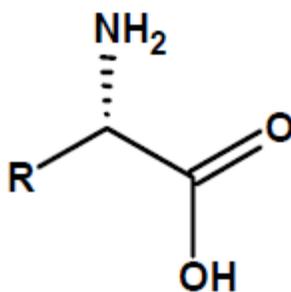


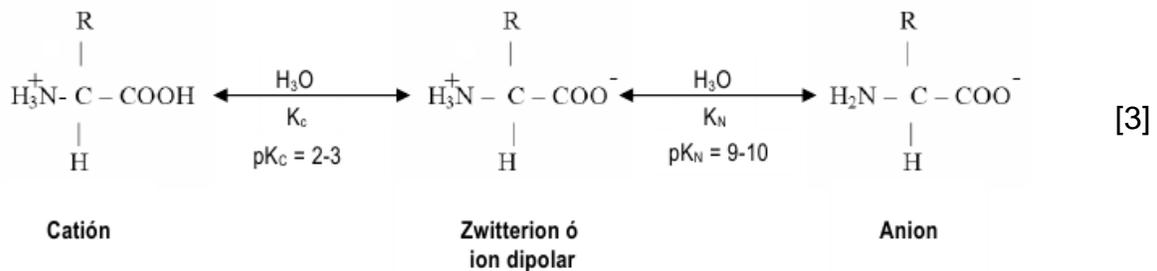
Figura 5. Estructura general de un aminoácido.³⁵

Los aminoácidos presentan propiedades anfotéricas puesto que los grupos amino y carboxilo pueden ionizarse en medio acuoso. Son la base de las cadenas largas de péptidos y proteínas, que se generan a partir de su polimerización. Presentan una estructura con un carbono asimétrico, lo que les confiere en la mayoría de los casos, la capacidad de ser ópticamente activos.

Los aminoácidos tiene la capacidad de establecer enlaces de coordinación con diversos iones metálicos, principalmente por la característica estabilizadora de los

átomos de N y O en la molécula, que son grupos dadores de densidad electrónica por excelencia, siendo ampliamente estudiadas en la actualidad sus propiedades espectroscópicas y comportamiento en solución.³⁵

En el caso aminoácidos neutros sencillos, se establecen dos equilibrios en solución entre tres formas iónicas distintas. Dichos equilibrios vienen determinados por las constantes de equilibrio del grupo carboxilo (K_c) y del grupo amino (K_N), representado en la reacción [3], donde se introduce el denominado ion dipolar o zwitterion, que corresponde a la forma del aminoácido en la que el grupo -carboxilo y el grupo amino están disociados, por lo cual la carga neta del aminoácido es nula, identificando este punto como el isoelectrónico.³⁵



Los aminoácidos pueden clasificarse como esenciales y no esenciales. Los primeros se refieren a los que deben ser incorporados al organismo por medio de la dieta, ya que no son sintetizados por el mismo. En este grupo encontramos los siguientes: histidina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, fenilalanina, treonina, triptofano y valina. Los aminoácidos no esenciales son aquellos que son sintetizados por el organismo, dentro de los cuales se encuentran la alanina, arginina, asparragina, aspártica, cistina, glutámico, glutamina, glicina, hidroxiprolina, prolina, serina y tirosina.³⁶

La leucina cuyo nombre IUPAC es el ácido 2-amino-4-metilpentanoico, **figura 6**, está ubicado en el grupo de los aminoácidos esenciales. Dentro de sus funciones en el organismo se encuentra regular los niveles de glucosa en la sangre, reducir el envejecimiento del tejido muscular, aumenta la producción de la hormona del crecimiento y juega un papel importante en el proceso de degradación de la grasa visceral.³⁷

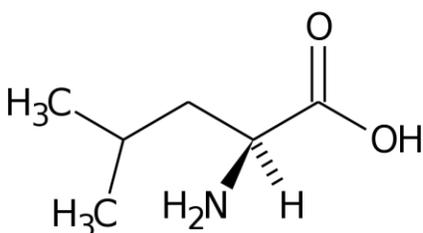


Figura 6. Estructura de la leucina. ³⁷

Se han realizado una amplia gama de trabajos donde se reportan las constantes de acidez en términos de pK_a del sistema H^+ -leucina, en la **tabla 7**, se muestran algunos valores obtenidos experimentalmente utilizando un medio iónico de KCl 3.0M a 25°C.

Tabla 7. Valores de constantes de acidez en términos de pK_a del sistema H^+ -leucina reportados en la bibliografía en diferentes concentraciones de KCl y a diferentes temperaturas.^{38,39,40}

[KCl] / Temperatura (°C)	pK_{a1}	pK_{a2}	Referencias
3.0 M/ 25	2.79 (2)	9.95 (2)	38
3.0 M / 25	2.78 (2)	9.95 (2)	39
3.0 M/ 25	2.49 (2)	9.89 (2)	40

1.6. Complejos de V(IV), V(V) y valencia mixta (IV,V) con la leucina

1.6.1. Sistema H⁺-V(IV)-leucina

En el año 2009 Muñoz,³⁸ empleando medidas de fuerzas electromotrices y en KCl 3.0M a 25 °C, estudió la formación de complejos de vanadio (IV) con la leucina, empleando el nivel de reacciones [4], reportando la formación de dos únicas especies. La **tabla 8** reúne los valores de las constantes de formación de este sistema.

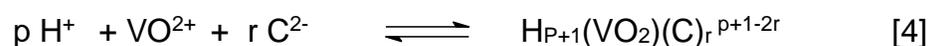


Tabla 8. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ para el sistema H⁺ - VO²⁺ - leucina.³⁸

Especies	$\log \beta_{pqr}$
HVOC ²⁺	11.83(2)
H ₂ VOC ₂ ²⁺	22.5 (max. 22.9)
$\sigma(\theta_c)$	0.013

θ_c = # medio de protones asociados por mol de leucina

1.6.2. Sistema H⁺-V(V)-leucina

En el año 2010 Leiva,⁴⁰ estudio el sistema H⁺-V(V)-leucina, empleando medidas de fuerzas electromotrices en KCl 3.0M a 25 °C, reportando la formación de los complejos HVO₂C⁺, VO₂C, OHVO₂C⁻ y VO₂C₂⁻ y sus correspondientes constantes de formación, **tabla 9**.

Tabla 9. Constantes de formación en términos de \log_{pqr} para el sistema H⁺ - VO²⁺ - leucina.⁴⁰

Especies	\log_{pqr}
HVO ₂ C ⁺	14.7 (9)
VO ₂ C	11.6 (1)
OHVO ₂ C ⁻	máx. 7.0
VO ₂ C ₂ ⁻	19.1 (1)
$\sigma(\theta_c)$	0.1534

θ_c = # medio de protones asociados por mol de leucina

1.6.3. Complejos de vanadio de valencia mixta (IV,V) y leucina

Se realizó una revisión bibliográfica exhaustiva sobre el estudio del sistema H⁺-V(IV,V)- leucina y no se encontró ningún trabajo que proporcione esta información. Sin embargo existen diversas investigaciones que estudian sistemas con características similares, entre ellas se puede citar el realizado en el año 2010 por Lugo,⁴¹ quien estudio el sistema H⁺- V₂O₃³⁺ - Φ -alanina (HL), empleando medidas de fuerzas

electromotrices en KCl 3.0M a 25 °C, reportando la formación de las especies $\text{HV}_2\text{O}_3\text{L}^{3+}$, $\text{H}(\text{HV}_2\text{O}_3)\text{L}^{4+}$, $\text{V}_2\text{O}_3\text{L}^{2+}$, $\text{HV}_2\text{O}_3\text{L}_2^{2+}$, $\text{OHV}_2\text{O}_3\text{L}_2$, $(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}$, $\text{OHV}_2\text{O}_3\text{L}^+$, $\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2^+$ y sus correspondientes constantes de formación, **tabla 10**.

Tabla 10. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqs}$ para el sistema $\text{H}^+ - \text{V}_2\text{O}_3^{3+} - \Phi$ -alanina.⁴¹



Especies	$\log \beta_{p1s} (3\sigma)$
$[\text{HV}_2\text{O}_3\text{L}]^{3+}$	32.0 (1)
$[\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^{2+}$	29.72 (4)
$[(\text{OH})\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^+$	26.2 (1)
$(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}$	22.65 (7)
$[\text{H}(\text{HV}_2\text{O}_3)\text{L}]^{3+}$	34.63 (3)
$[\text{HV}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{2+}$	41.67 (5)
$[\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^+$	38.2 (1)
$(\text{OH})\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2$	34.77 (5)
$\sigma(\theta_L)$	0.022

$\theta_L = \#$ medio de protones asociados por mol de -alanina

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Estudiar los complejos del sistema de valencia mixta H^+ -Vanadio (IV, V)-Leucina por medio de medidas de fuerzas electromotrices en un medio iónico de KCl 3.0 M y a una temperatura de 25°C.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar las constantes de acidez del sistema H^+ -HL (HL = leucina) por medio de medidas de $emf(H)$ para, en el medio iónico KCl 3.0 M a 25°C.
- Determinar las constantes de formación de los complejos en disolución acuosa para el sistema de valencia mixta H^+ -V(IV,V)-leucina mediante medidas de $emf(H)$ en el medio iónico KCl 3.0 M a 25°C.

3. FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1. Disoluciones electrolíticas y las actividades

En 1884 se desarrolla la teoría de Arrhenius donde se incorpora la existencia del ion, medio siglo antes este fenómeno fue estudiado por Michael Faraday, a través de la electrólisis, con la cual describió las propiedades conductoras de las disoluciones electrolíticas. Esta teoría señala que en las disoluciones electrolíticas, los compuestos químicos disueltos se disocian en iones, manteniendo la hipótesis de que el grado de disociación aumenta con el grado de dilución de la disolución, que resultó ser cierta sólo para los electrolitos débiles.⁴²

Cualitativamente, se conocen los siguientes hechos. En una disolución diluida de un electrolito, el ión está rodeado por moléculas del solvente. El grado de solvatación depende de la naturaleza del ion: es mayor para iones pequeños con cargas altas. El tamaño de las esferas de solvatación afecta la movilidad iónica. La disociación de electrolitos en iones tiene una influencia directa en las propiedades de las disoluciones, que están determinadas por el número de partículas presentes.⁴³

Estas partículas presentes en las disoluciones, pueden alcanzar un estado donde se pudiese hablar de equilibrio dinámico, éste se alcanza cuando la velocidad de una o más sustancias a reaccionar se iguala a la velocidad de la tendencia contraria, la de los productos formados a revertirse en los reactivos iniciales, conteniendo la idea del balance de fuerzas opuestas en una solución donde se encuentran interactuando varias sustancias para formar otras más complejas partiendo de diferentes especies sencillas,⁴⁴ entre ellas los electrolitos (sustancia que produce iones en disolución), que son protagonistas en el medio que se encuentren, surgiendo un término denominado *actividad de una sustancia*, que no es más que una medida de la tendencia de la sustancia a escapar de la disolución a otras disoluciones con menor actividad.⁴⁵ La actividad representada en la reacción 5 como a , está relacionada con la concentración, c , mediante el coeficiente de actividad, γ .⁴⁶

$$a = \gamma \cdot c \quad [5]$$

El coeficiente de actividad es una medida del grado de divergencia del comportamiento de la sustancia con respecto al ideal que depende del radio y la carga del ion, de la temperatura de la disolución y la concentración del electrolito.⁴⁶ En soluciones muy diluidas, donde la fuerza iónica (I) es mínima, esa capacidad se vuelve constante y el coeficiente de actividad tiende al valor de la unidad. En tales circunstancias, la actividad y la concentración molar son idénticas (lo mismo que las constantes de equilibrio termodinámico y de concentración). Sin embargo, conforme aumenta la fuerza iónica, el ion pierde parte de su eficacia y disminuye su coeficiente de actividad.⁴⁷ En soluciones poco concentradas, el coeficiente de actividad de una especie dada es independiente de la naturaleza del electrolito y depende sólo de la fuerza iónica, pero para una fuerza iónica dada, el coeficiente de actividad de un ion se desvía de la unidad a medida que aumenta su carga. En 1923 P. Debye y H. Hückel aplicaron el modelo de atmósfera iónica para desarrollar una expresión teórica que permite el cálculo de los coeficientes de actividad de iones a partir de su carga y tamaño promedio, basándose en que las interacciones existentes en ese medio son de tipo electrostático.⁴⁸ Debido a que γ disminuye y aumenta con respecto a I , producto de la solvatación de los iones que produce una disminución de la cantidad de disolvente libre y por lo tanto un aumento de la concentración efectiva del electrolito, se emplea una ecuación para solventar esta problemática denominada la ecuación extendida de Debye- Hückel,⁴⁷ también conocida como el modelo de la teoría de la asociación iónica. Otro modelo que se utiliza para dicho cálculo es el de las interacciones específicas (TIE) modelo de Pitzer (1973),⁴⁹ posteriormente revisado y ampliado en trabajos sucesivos como el de Pitzer y Mayorca (1974), Pitzer y Kim (1974) y el más recientemente Pitzer (1987).⁴⁹ Sin embargo existe una ecuación que arroja resultados más cercanos a los obtenidos experimentalmente como lo es la ecuación de Davies y no es necesario conocer parámetros del tamaño iónico.⁵⁰

3.2. Escala de actividades

El potencial químico de una especie en una disolución real está relacionado con la actividad “a” mediante la expresión [6].

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a \quad [6]$$

Observando [6], en condiciones donde el estado estándar de una disolución hipotética de molaridad $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ en la que los iones presentan un comportamiento ideal, la actividad está relacionada con la concentración molar, c , por medio de la expresión [7].

$$a = \gamma c / c^\circ \quad [7]$$

Donde el coeficiente de actividad, depende de la composición, concentración, y temperatura de la disolución. Cuando la disolución se aproxima a la idealidad (definida sobre la base del cumplimiento de la ley de Henry) a bajas concentraciones, el coeficiente de actividad tiende a 1, entonces bajo estas condiciones, el coeficiente de actividad y la concentración en el equilibrio se hacen iguales.⁵¹

Esto no es posible en la práctica, sin embargo como el coeficiente de actividad depende directamente de la fuerza iónica de la disolución, estas se mantienen constantes y son conocidas. En particular, en las reacciones en la que intervienen ligandos aniónicos, el valor de la constante de equilibrio cambiará con la variación en la fuerza iónica de la disolución.⁵²

Con el método del medio iónico inerte se logra que los coeficientes de actividad permanezcan constantes, cuidando de que las concentraciones de los reactivos y los productos no superen el 20% de la concentración del medio iónico. Al hacer constantes los coeficientes de actividad, se define una nueva escala haciendo igual a uno el producto de los coeficientes de actividad.⁵³

3.3. Ley de acción de masas

La ley de acción de masas fue un concepto establecido por Guldberg y Waage y por van't Hoff a mediados del siglo XIX. Esta ley establece que la velocidad de una reacción química homogénea elemental es directamente proporcional al producto de las concentraciones (más rigurosamente, actividades) de las especies reaccionantes.⁵⁴

Por lo general, la interacción de las especies A,B,C y L en solución acuosa para generar complejos del tipo $A_pB_qC_rL_s$, según el esquema de reacciones [8], se cuantifican en el equilibrio por la ley de acción de masas [9], donde a, b, c y l son las concentraciones en equilibrio de los reactivos A, B, C, L, y C_{pqrs} , β_{pqrs} y ρ_{pqrs} representan la concentración, la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p, q, r, s), respectivamente.⁵³



$$C_{pqrs} = \rho_{pqrs} \beta_{pqrs} a^p b^q c^r l^s \quad [9]$$

Los balances de masas de los reactivos A, B, C, L vienen dados por las ecuaciones [10] - [13], respectivamente.

$$\mathbf{A} = a + \sum \sum \sum p_{pqrs} \beta_{pqrs} a^p b^q c^r t^s \quad [10]$$

$$\mathbf{B} = b + \sum \sum \sum q_{pqrs} \beta_{pqrs} a^p b^q c^r t^s \quad [11]$$

$$\mathbf{C} = c + \sum \sum \sum r_{pqrs} \beta_{pqrs} a^p b^q c^r t^s \quad [12]$$

$$\mathbf{L} = l + \sum \sum \sum s_{pqrs} \beta_{pqrs} a^p b^q c^r t^s \quad [13]$$

3.4. Constantes de formación

Las constantes de formación, también llamadas en ocasiones constantes de estabilidad, pueden entenderse considerando la formación de un complejo donde un ión metálico B^+ reacciona con una especie completamente desprotonada de un ligando C^- , donde la reacción tiene entonces el siguiente nivel de reacción:



De donde se deriva la expresión [15] para la reacción hacia la formación del complejo, que representa la constante de formación para la escala de actividades utilizada.

$$\beta_{pqr} = \frac{[H_p B_q C_r^{p+q-r}]}{[H^+]^p \cdot [B^+]^q \cdot [C^-]^r} \quad [15]$$

Conociendo las reacciones de protonación del ligando C^- , la hidrólisis del ión metálico B^+ , además de los balances de masas tanto del metal como de ligando B y C, se puede determinar el valor de la constante de formación, con solo medir la concentración en equilibrio de H^+ .

Aunque la verdadera constante de equilibrio es función de las actividades, por lo difícil de su determinación, los estudios se realizan en un medio con un gran exceso de sal iónica no reactiva en la disolución para que los cambios de la fuerza iónica debidos a cambios en la posición del equilibrio sean depreciables, en comparación con la alta concentración de la sal añadida.⁵²

Las constantes de equilibrio pueden expresarse también, para algunos fines como constantes de estabilidad globales, β , que son simplemente productos de las constantes de estabilidad graduales; $\beta_1 = K_1$, $\beta_2 = K_1 K_2$, $\beta_n = \dots$ ⁵²

3.5. Factores que determinan la estabilidad de los complejos

El término “complejo estable” se define a partir de la constante de estabilidad de la reacción que describe su formación. En términos termodinámicos, el aumento de la

entropía del sistema en cuestión será directamente proporcional al desorden de los productos frente a los reactivos.⁵⁵

A partir de un modelo electrostático se puede inferir en primera instancia la estabilidad relativa de un compuesto. Así se pudiera esperar que los complejos más estables sean aquellos que estén formados por iones de signo opuesto, aumentando dicha estabilidad con el aumento de sus cargas y la disminución de sus tamaños. Además la energía de estabilización por campo cristalino desempeña un papel importante en la estabilidad de los complejos.⁵⁵

Por otro lado evaluando el grupo ligante, tienen gran importancia los siguientes aspectos.

- *La fuerza como base.* Esta juega un papel importante ya que se esperaría que los grupos ligantes capaces de unirse firmemente con los iones H_3O^+ , sean capaces de hacerlo también de la misma manera con los metálicos del tipo M^{n+} .
- *El efecto de quelación.* La estabilidad de un quelato metálico es mayor que la de un complejo metálico análogo no quelato.
- *El anillo que forma el quelato.* Los anillos de 5 miembros conformados por ligandos saturados o los de 6 miembros con ligandos no saturados generan complejos más estables.
- *Las tensiones estéricas.* Los grupos ligantes más pequeños generan complejos más estables que los más voluminosos por razones estéricas.⁵⁵

3.6. Determinación de las constantes de estabilidad

Uno de los problemas fundamentales a la hora de determinar las constantes de estabilidad de los compuestos de coordinación en solución reposa sobre el hecho de que se deben determinar las especies existentes en solución bajo las condiciones de equilibrio que se desean medir, sin afectar su concentración.

Las constantes de equilibrio pueden obtenerse por diversos métodos, entre ellos se pueden citar los métodos de las variaciones continuas, medidas de $emf(H)$, el método de la relación molar, entre otros. Por lo general se prepara una disolución que contiene el ion metálico y el grupo ligante, se permite al sistema alcanzar el equilibrio y se miden las especies concentraciones de las especies en equilibrio, sin embargo es importante resaltar que la medida de la concentración no debe perturbar el estado de equilibrio.^{55,56}

El método más conveniente para realizar este tipo de determinaciones es el de la fuerza electromotriz, $emf(H)$, puesto que representa un resultado estadísticamente confiable al medir la concentración en el equilibrio de una de las especies iónicas.

3.7. Medidas de $emf(H)$

Desde sus comienzos la electroquímica se ha aplicado al análisis químico. Entre los métodos instrumentales actuales se distinguen aquellos basados en la medida del potencial (potenciometría). La medida del pH , es probablemente la medida electroanalítica más corriente que hace uso de esta técnica. Estas medidas presentan una gran sensibilidad, por lo que la matriz de la muestra representa un factor muy importante a tomar en cuenta al momento de evaluar las interferencias. Por ello cuando

existen problemas de especificidad es preferible realizar valoraciones potenciométricas en lugar de la potenciometría directa.⁵⁷

Toda determinación potenciométrica basa su principio de medida en la diferencia de potencial, en condiciones de corriente nula, entre dos electrodos sumergidos en la disolución. Cada electrodo constituye una semi-celda, [16].



S = disolución problema en equilibrio

A 25 °C el potencial (*mV*) de la pila [16] viene dado por la ecuación [17], siendo E_0 el potencial normal y J , una constante relacionada con el potencial de difusión en la unión líquida //.

$$E = E_0 + J h + 59.16 \log h \quad [17]$$

Ahora bien, en disoluciones que sólo contengan ácido o base fuerte, se cumple el balance de H^+ [18].⁵⁸

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

A $pH < 7$ se tiene que $h = H$ y la ecuación [17] se puede reescribir como [19].

$$E - 59.16 \log H = E_0 + J H \quad [19]$$

En función de esto, se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila [16], valorando con una alícuota de la solución **{H}** por adiciones sucesivas de la disolución **{OH}**, hasta alcanzar el punto de equivalencia.⁴⁰

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. Calibración del material volumétrico

- Se calibraron las pipetas y buretas a utilizar durante el trabajo de investigación a partir del método de pesada.

4.2. Reactivos empleados.

- HCl ampolla 0.100 M Fixanal Riedel-de Haën, Sigma-Aldrich
- KOH ampolla 0.100 M Fixanal Riedel-de Haën, Sigma-Aldrich
- KCl Merck p.a.
- Ftalato ácido de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) Riedel-de-Haën, Sigma-Aldrich
- V_2O_5 . Merck p.a.
- $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Merck p.a.
- KHCO_3 Merck p.a.
- N_2 libre de CO_2
- Agua tridestilada
- Leucina Merck p.a.

4.3. Preparación de disoluciones

- $\{\text{OH}\} = (\text{OH}^- 0.100 \text{ M}, \text{KCl } 3.0 \text{ M})$ disolución preparada a partir de la ampolla comercial de concentración 0.100M, disolución de KCl seco y aforo a 1.0L con agua tridestilada. La disolución se estandarizó con $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ recristalizado y seco.
- $\{\text{H}\} = (\text{H}^+ 0.100 \text{ M}, \text{KCl } 3.0 \text{ M})$ preparada a partir de la ampolla comercial de concentración 0.100 M, disolviendo en el medio KCl seco y aforando a 1.0L con agua tridestilada. La solución se estandarizó frente a la disolución valorada de $\{\text{OH}\}$.

- $\{mi\}$ = disolución de medio iónico 3.0 M. Se preparó por pesada y disolución de KCl seco en agua tridestilada y aforo a 1.0 L.
- $\{V(V)\}$ = disolución de metavanadato, Se preparó por pesada de V_2O_5 y disolución en una alícuota de $\{OH\}$, posteriormente aforado con KCl 3.0 M, en atmósfera de N_2 , la disolución resultante se normalizó con una disolución de Fe(II) en H_2SO_4 1.0 M, la cual a su vez se valoró frente a una solución de $KMnO_4$ 0.1 N.
- $\{V(IV)\}$ = fue empleado por pesada directa de la sal $VO_2SO_4 \cdot 5H_2O$
- Leucina = se empleó por pesada directa del producto comercial seco.

4.4. Equipos de medida

- Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer pH2401-8.
- Potenciómetro Horiba F-23
- Baño - Termostato de agua fabricado en el Centro de equilibrios en solución (CES).
- Reactor de vidrio Metrohm EA 876-5.

El esquema del montaje del equipo a empleado en este trabajo de investigación se presenta en la **figura 8**.

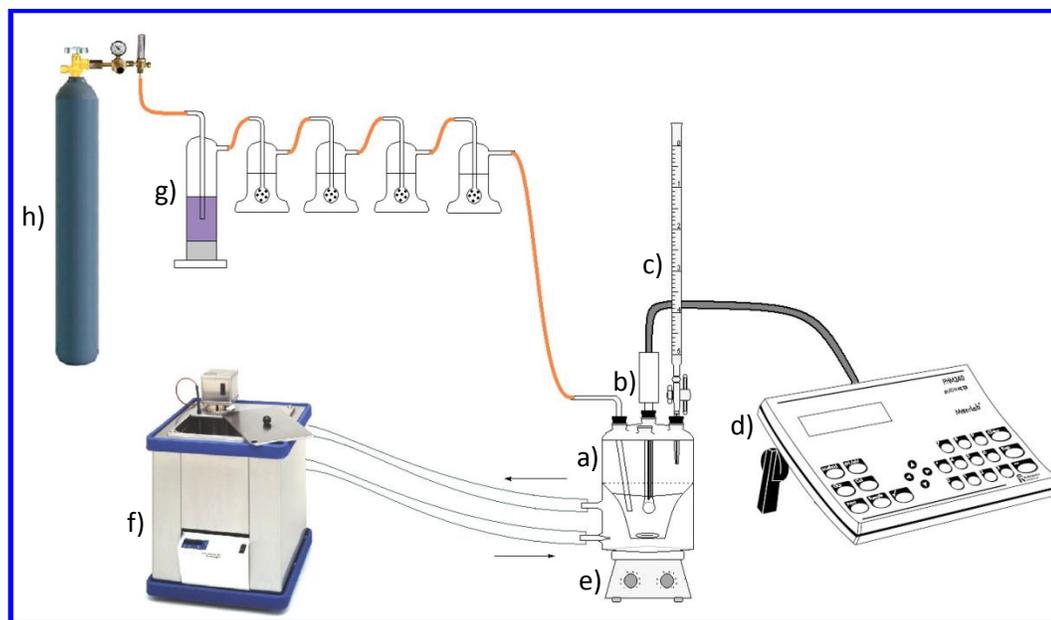


Figura 8. Esquema del equipo empleado. a) Celda de reacción. b) Electrodo de vidrio con referencia interna. c) Bureta. d) pHmetro. e) Sistema de agitación. f) Termostato de agua. g) Vasos lavadores. h) Bombona de N_2 .⁴⁰

4.5. Procedimiento para realizar las medidas de $emf(H)$

Las medidas de $emf(H)$, se llevarón a cabo valorando una disolución **S** contenida en el reactor, con alícuotas sucesivas de una disolución **T** añadidas desde una bureta. Se utilizó un reactor de vidrio Pyrex de paredes dobles, termostatizado a 25.0 °C. El reactor fue provisto de una tapa con varias bocas disponibles, en las cuáles se colocaron el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y la salida del gas.

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

4.5.1. Procedimiento de medida de $emf(H)$ para el sistema H^+ -HL

La determinación de la constante de acidez de la leucina, se realizó en dos etapas, en la primera se determinaron los parámetros E_0 y J de la ecuación [19] correspondiente a la pila representada en la ecuación [16], por medio de una titulación con la disolución $\{OH\}$ de la disolución $\{H\}$ contenida en el reactor. En la segunda etapa se pesaron cantidades precisas de leucina y se titularon con la disolución $\{H\}$ u $\{OH\}$, para determinar los valores de las constantes de acidez.

4.5.2. Procedimiento de medida de $emf(H)$ para el sistema H^+ -V(IV,V)-HL

En el estudio del sistema H^+ - V(IV, V)- leucina, después de culminar la etapa uno que se corresponde a la descrita anteriormente y sin remover los electrodos (segunda etapa), se agregó una alícuota de disolución de $\{V(V)\}$ y una cantidad pesada de $VOSO_4 \cdot 5H_2O$, posterior a su disolución se añadió una cantidad pesada de leucina. Una vez disueltos los reactivos y alcanzado el equilibrio se añadieron cantidades sucesivas de la disolución $\{H\}$ o la disolución $\{OH\}$. Todo esto con la finalidad de determinar la estequiometría del sistema (p,q,r) y las constantes de estabilidad β_{pqr} de

las especies formadas en este sistema de cuatro componentes. Se emplearon tres relaciones (**R**) metal:metal:ligando, para **R**= 1:1:1, 1:1:2 y 1:1:4.

4.6. Tratamiento de los datos experimentales

Los datos se analizaron por medio del software de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.⁵⁹

Para los datos de la primera etapa se minimizó la función [20] a fin de obtener los parámetros E_0 y J de la pila [17].

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

Los datos de la segunda etapa y dependiendo del sistema, se analizaron minimizando las funciones [21-23].

Sistema H^+ -HL

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

$$\text{donde: } \theta_L = \frac{H-h+a}{L}$$

θ_L = número medio de protones asociados por mol de ligando
 h y a representan las concentraciones en el equilibrio de H^+ y OH^-
 H y L las concentraciones totales analíticas de protones y ligando respectivamente

Sistema H⁺-V(IV,V)-HL

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

$$U_3 = (\theta_B - \theta_B^*)^2 \quad [22]$$

$$U_4 = (\theta_C - \theta_C^*)^2 \quad [23]$$

$$\text{donde: } \theta_B = \frac{H-h+a}{B} \quad \text{y} \quad \theta_C = \frac{H-h+a}{C}$$

θ_B = número medio de protones asociados por mol de V(IV)

θ_C = número medio de protones asociados por mol de V(V)

Adicionalmente, se efectuó el tratamiento θ_{fondo} (θ_f), diseñado para sistemas de tres o más componentes, con la finalidad de separar las contribuciones de reacciones conocidas que ocurren en el sistema las cuales liberan o consumen protones, como son las reacciones ácido-base del ligando y las reacciones de hidrólisis del metal, y de esta manera considerar sólo la parte que es de interés, que son las reacciones de formación de complejos.

En estos casos se ha modificado apropiadamente el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP⁵⁹ (LETAGROP/FONDO)⁶⁰ a fin de analizar las funciones [24- 26].

$$U_5 = (\theta_{L_f} - \theta_{L_f}^*)^2 \quad [24]$$

$$U_6 = (\theta_{B_f} - \theta_{B_f}^*)^2 \quad [25]$$

$$U_7 = (\theta_{C_f} - \theta_{C_f}^*)^2 \quad [26]$$

Donde,

$$\theta_{Lf} = \left(\frac{(H - h) - (\sum p C_{p001} + \sum p C_{pqr0})}{(L - \sum C_{p001})} \right) \quad [27]$$

$$\theta_{Bf} = \left(\frac{(H - h) - (\sum p C_{p100} + \sum p C_{p0rs})}{(B - \sum C_{p100})} \right) \quad [28]$$

$$\theta_{cf} = \left(\frac{(H - h) - (\sum p C_{p010} + \sum p C_{pq0s})}{(C - \sum C_{p010})} \right) \quad [29]$$

Ahora bien, como las sumas de los mínimos cuadrados presentados pueden considerarse una función de las nk constantes de equilibrio involucradas en cada caso y de los nks errores sistemáticos en E_o , J y en las concentraciones totales **H**, **B**, **C** y **L**, se puede buscar un modelo $(p,q,r,\beta_{pqrs})_{nk}$ que incluyera todas las especies razonablemente posibles, variando sistemáticamente la combinación de constantes de equilibrio y errores, hasta alcanzar un valor mínimo de las sumas de mínimos cuadrados para [30] ó bien, de las respectivas dispersiones [31].

$$U = U ((\beta_{pqsr})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [30]$$

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{n - nk}} \quad [31]$$

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Sistema H⁺- leucina (HL)

Las constantes de acidez para el sistema H⁺- leucina, fueron calculadas en términos del pK_a , según el esquema de reacciones [32] y [33], a partir del análisis de los datos experimentales $\theta_L(-\log h)$, donde θ_L representa el número medio de moles de protones asociados por mol de leucina, empleando el programa LETAGROP.⁵⁹ En la **figura 9** se presentan los datos $\theta_L(-\log h)$.



En la **tabla 11**, se muestran los valores de pK_a , del sistema H⁺-leucina empleando medidas de $emf(H)$ en KCl 3.0M a 25°C.

Tabla 11. Constantes de acidez del sistema H⁺ - leucina en términos de pK_a (KCl 3.0M, 25.0 °C).

Reacción	$pK_a(3 \sigma)$
$H_2L^+ \rightleftharpoons HL + H^+$	2.78(3)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	9.66(3)
$\sigma(\theta_L)$	0.02 ₆

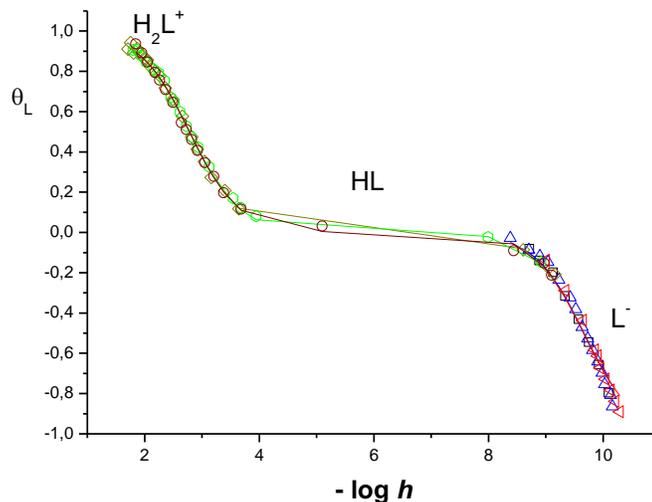


Figura 9. Datos de $\theta_L(-\log h)$ del sistema H^+ - leucina (KCl 3.0 M, 25 °C).

En la figura anterior, se observa un buen ajuste entre los puntos que representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo que representa el comportamiento esperado teóricamente según las reacciones presentadas en [32] y [33].

Para este sistema se puede observar que en el intervalo comprendido entre 3.0 $-\log h$ 9.5, θ_L tiende a 0, predominando la especie zwitteriónica HL. A valores de $-\log h$ inferiores a 3.0, θ_L tiende a 1, debido a la formación de la especie protonada H_2L^+ , para valores de $\log h$ superiores a 9.5, θ_L tiende a -1, indicando que la especie HL, pierde un protón formando el anión L^- .

A partir de los valores dados en la **tabla 11**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema, presentado en la **figura 10**, donde las intercepciones de las curvas indican los valores de pK_a correspondientes.

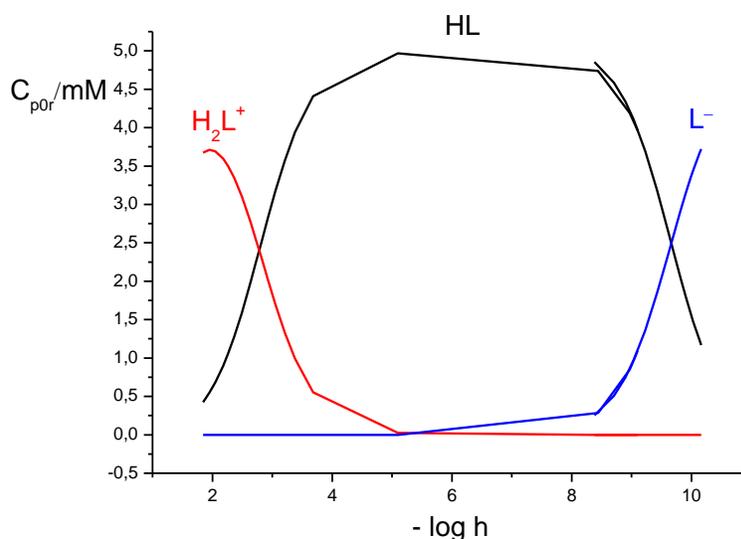


Figura 10. Diagrama de distribución de especies de la leucina (KCl 3.0 M, 25 °C), para L= 5mM

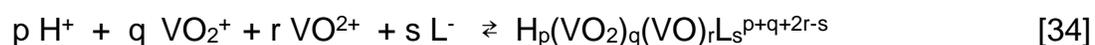
A modo comparativo, en la **tabla 12**, se muestran los valores de pK_a obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía. Se observa que los valores obtenidos en esta investigación, son muy similares a los reportados por otros autores en las mismas condiciones de medio iónico y temperatura.

Tabla 12. Tabla comparativa de los valores de pK_a del sistema H^+ -leucina, reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo.

Medio / T(°C)	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
KCl 3.0 M / 25	2.79 (2)	9.95 (2)	38
KCl 3.0 M / 25	2.78 (2)	9.95 (2)	39
KCl 3.0 M / 25	2.49 (2)	9.89 (2)	40
KCl 3.0 M / 25	2.78 (3)	9.66 (3)	Este trabajo

5.2. Sistema H⁺-V(V,IV)-L (L=Leucina)

Los datos obtenidos para el sistema H⁺-V(V,IV)-L, fueron analizados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP,⁵⁹ y la versión LETAGROP/FONDO,⁶⁰ minimizando las funciones θ_L , θ_B , θ_C , θ_{Lf} , θ_{Bf} y θ_{Cf} , empleando del nivel de reacciones descrito en [34] y diversas relaciones **R** (1:1:1; 1:1:2 y 1:1:4.).



El modelo que más se ajusto a los datos experimentales fue el de las siguientes especies: $[\text{H}(\text{HV}_2\text{O}_3)\text{L}]^{3+}$, $[\text{HV}_2\text{O}_3\text{L}]^{3+}$, $[\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^{2+}$, $[(\text{OH})\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^+$, $(\text{OH})_2\text{V}_2\text{O}_3\text{L}$, $[\text{HV}_2\text{O}_3\text{L}_2]^{2+}$, $[\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2]^+$ y $(\text{OH})\text{V}_2\text{O}_3\text{L}_2$. En la **tabla 13**, se reúnen los resultados obtenidos de las constantes de formación, para cada una de las funciones analizadas.

En las **figuras 11** a la **16** se presentan las funciones θ_L , θ_B , θ_C , θ_{Lf} , θ_{Bf} y θ_{Cf} respectivamente en función del $-\log h$ para el sistema H⁺-V(V,IV)-L y varias relaciones **R**. Las curvas de trazo continuo fueron construidas empleando el modelo de especies con sus correspondientes constantes de formación dadas en la **tabla 13** y los puntos representan los datos experimentales.

Tabla 13. Valores de las constantes de formación β_{pqrs} para el sistema de valencia mixta $H^+ - V(IV, V) - L$, obtenidas en KCl 3.0 M por medio de medidas de $emf(H)$.

Especies	p,q,r,s	log β_{pqrs} (3s)					
$[H(HV_2O_3)L]^{3+}$	2,1,1,1	36.21(2)	36.22(2)	36.21(2)	36.22(2)	36.23(2)	36.26(1)
$[HV_2O_3L]^{3+}$	1,1,1,1	33.74(4)	33.72(4)	33.72(4)	33.74(4)	33.75(4)	33.73(5)
$[V_2O_3L]^{2+}$	0,1,1,1	31.44(2)	31.47(2)	31.46(2)	31.49(2)	31.49(2)	31.51(2)
$[(OH)V_2O_3L]^+$	-1,1,1,1	28.12(3)	28.12(3)	28.12(3)	28.13(3)	28.13(3)	28.15(3)
$(OH)_2V_2O_3L$	-2,1,1,1	24.29(2)	24.32(3)	24.31(3)	24.32(3)	24.33(2)	24.35(2)
$[HV_2O_3L_2]^{2+}$	1,1,1,2	43.0(1)	42.97(7)	42.98(7)	42.97(8)	42.98(7)	42.97(8)
$[V_2O_3L_2]^+$	0,1,1,2	38.8<39.4	39.1(3)	39.1<39.3	39.2<39.4	39.2(2)	39.2(2)
$(OH)V_2O_3L_2$	-1,1,1,2	35.9(1)	35.89(6)	35.89(6)	35.89(7)	35.89(6)	35.89(6)
$\sigma(\theta_L)$		0.033					
$\sigma(\theta_B)$			0.044				
$\sigma(\theta_C)$				0.046			
$\sigma(\theta_{Lf})$					0.042		
$\sigma(\theta_{Bf})$						0.046	
$\sigma(\theta_{Cf})$							0.046

De la tabla anterior se observa que la dispersión más baja se obtuvo al minimizar la función θ_L , aunque los valores de la dispersión del resto de las funciones son bastante buenos, considerando que se trata de un sistema de cuatro componentes. En cuanto a los valores de log β_{pqrs} obtenidos para cada función analizada, son muy similares entre sí, lo que era de esperarse ya que si bien se evaluaron funciones matemáticas diferentes, el sistema estudiado en todos los casos fue el mismo.

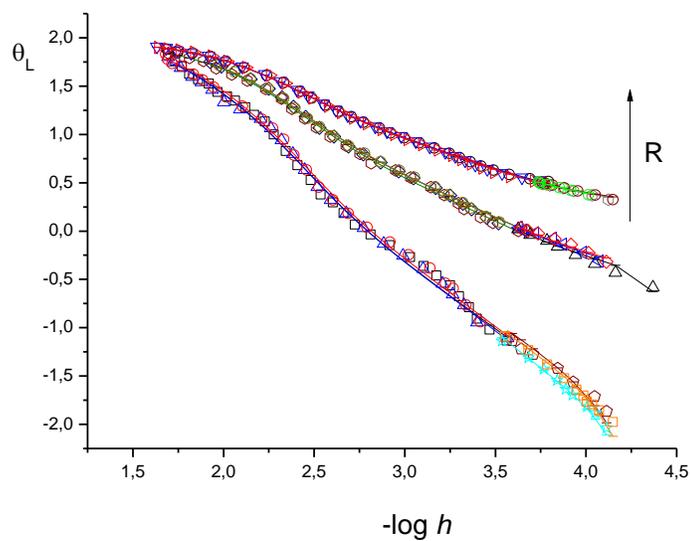


Figura 11. Datos $\theta_L(-\log h)$ del sistema H^+ - V(V,IV) - leucina (KCl 3.0 M, 25°C), $R = 1:1:1, 1:1:2$ y $1:1:4$.

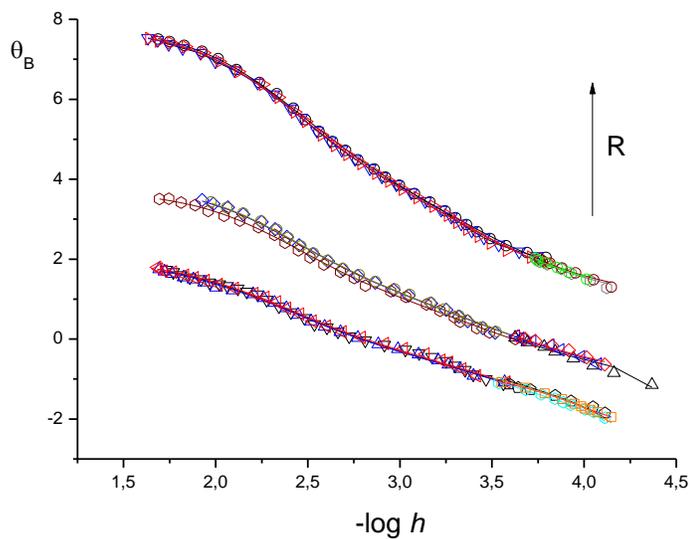


Figura 12. Datos $\theta_B(-\log h)$ del sistema H^+ - V(V,IV) - leucina (KCl 3.0 M, 25°C), $R = 1:1:1, 1:1:2$ y $1:1:4$.

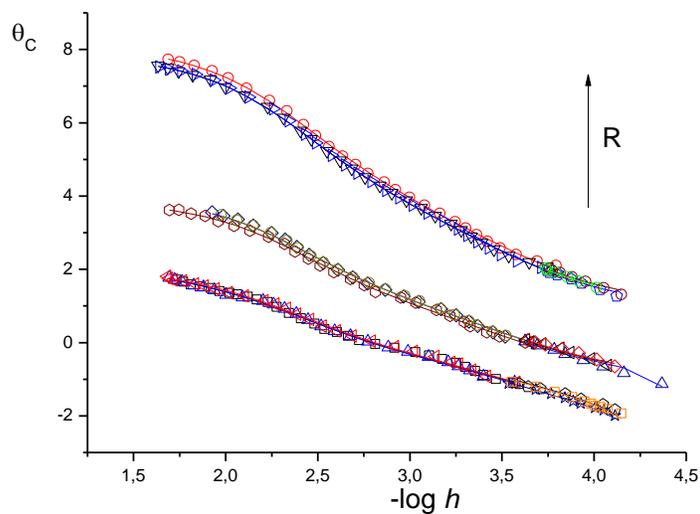


Figura 13. Datos $\theta_c(-\log h)$ del sistema H^+ - V(V,IV) - leucina (KCl 3.0 M, 25°C), $R = 1:1:1$, 1:1:2 y 1:1:4.

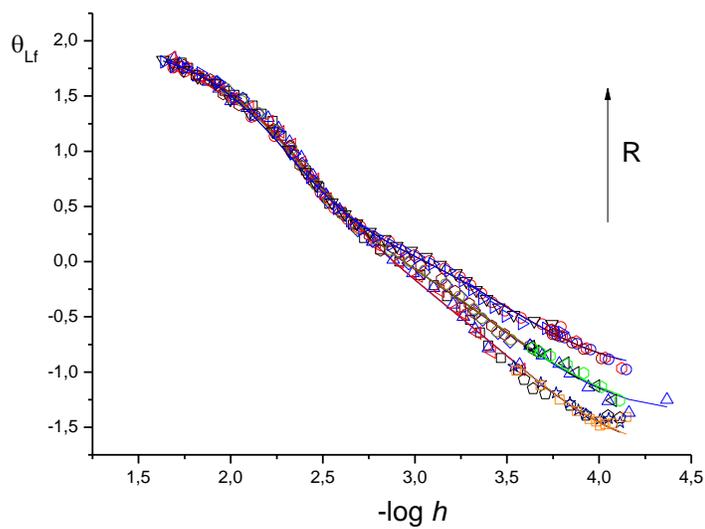


Figura 14. Datos $\theta_{Lf}(-\log h)$ del sistema H^+ - V(V,IV) - leucina (KCl 3.0 M, 25°C), $R = 1:1:1$, 1:1:2 y 1:1:4.

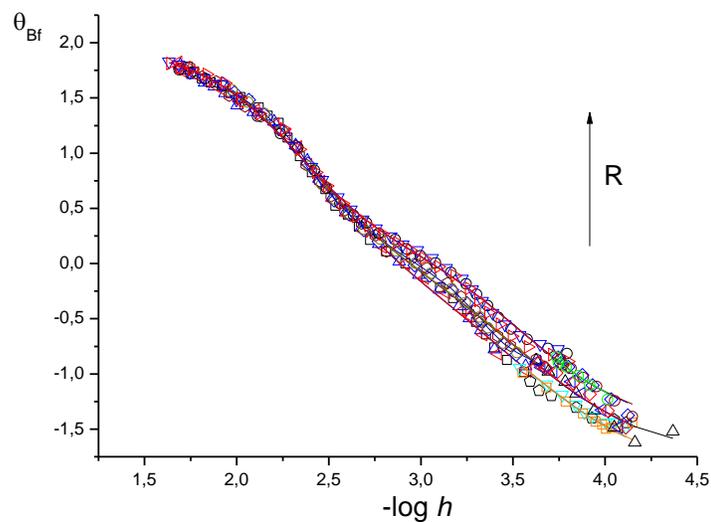


Figura 15. Datos $\theta_{Bf}(-\log h)$ del sistema H^+ - V(V,IV) - leucina (KCl 3.0 M, 25°C), $R = 1:1:1, 1:1:2$ y $1:1:4$.

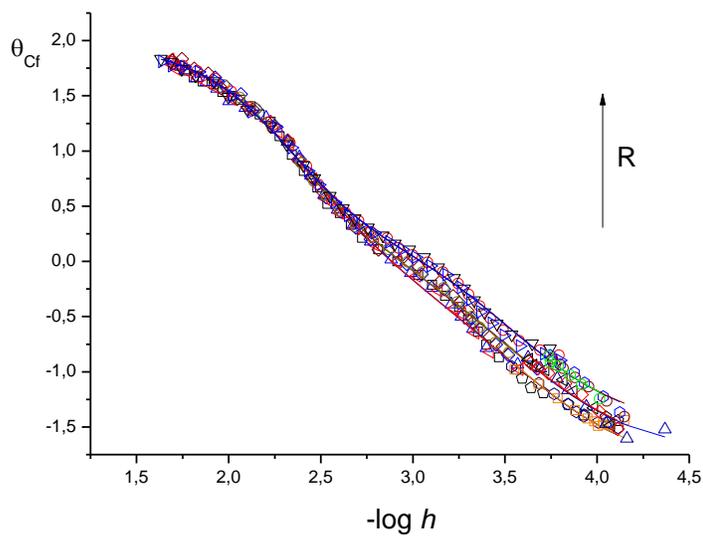


Figura 16. Datos $\theta_{Cf}(-\log h)$ del sistema H^+ - V(V,IV) - leucina (KCl 3.0 M, 25°C), $R = 1:1:1, 1:1:2$ y $1:1:4$.

De las **figuras 11, 12 y 13** se observa un muy buen ajuste del modelo propuesto a los datos experimentales. El comportamiento observado en las curvas al aumentar la relación R , es el esperado para sistemas de formación de complejos con constantes de formación altas, haciéndose notorio también que la formación de los mismos se hace dependiente de la cantidad de ligando añadido.

Se observa que las curvas, en la **figura 11**, tienden a valores de $\theta_L = 2$ en la zona más ácida, para $-\log h \geq 2$, las curvas se separan entre sí, al aumentar el valor de las relaciones empleadas; mientras que en las **figuras 12 y 13**, las curvas tienen a valores mucho más altos de θ_B y θ_C y se encuentran separadas a lo largo de toda la región de $-\log h$ empleada.

Las curvas obtenidas para las funciones fondo, θ_{Lf} , θ_{Bf} y θ_{Cf} (**figuras 14, 15 y 16**), para las diversas relaciones R , son muy similares entre sí, indicando la formación de especies muy estables, las curvas tienden a juntarse para valores $\text{pH} < 3$, indicando la independencia de la formación del complejo frente a la concentración de ligando añadida, para valores de $\text{pH} > 3$ las curvas tienden a separarse, mostrando dependencias en este intervalo de la concentración de ligando añadida.

A partir de los valores de las constantes dadas en la **tabla 13**, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies, para cada una de las relaciones R empleadas, **figuras 17 a la 19**.

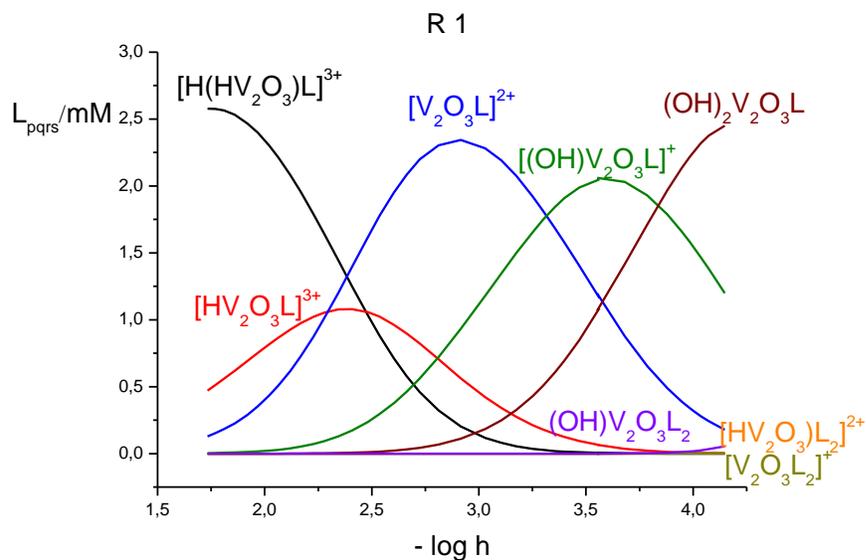


Figura 17. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V(V,IV) -leucina para $R=1:1:1$ (KCl 3.0M, 25°C).

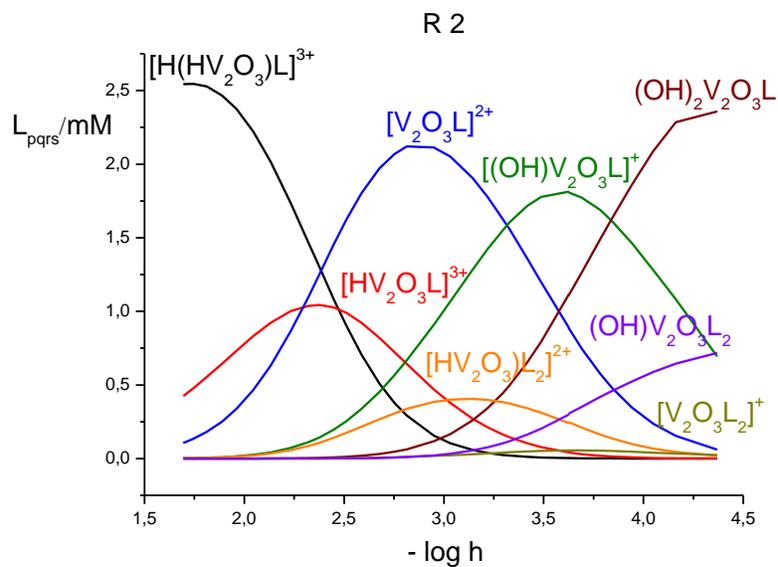


Figura 18. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V(V,IV) -leucina para $R=1:1:2$ (KCl 3.0M, 25°C).

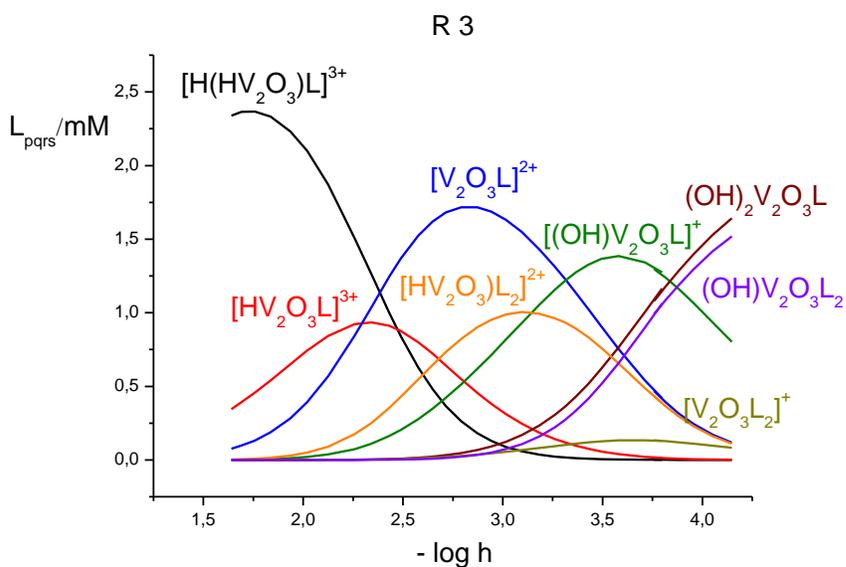


Figura 19. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V(V,IV) -leucina para $R=1:1:4$ (KCl 3.0M, 25°C).

De las figuras anteriores se observa que en todos los casos para valores de $-\log h < 2.25$ existe una fuerte predominancia en el medio de la especie (2,1,1,1), seguida en abundancia por la especie (1,1,1,1). En un intervalo intermedio de $-\log h$ aproximadamente entre 2.25 y 3.25 predomina la especie (0,1,1,1). Para el intervalo de $-\log h$, comprendido entre 3.25 y 3.75 se evidencia la presencia de la especie mayoritaria de la especie (-1,1,1,1) y finalmente para valores de $-\log h > 3.75$ la especie mayoritaria es la (-2,1,1,1) en todos los casos, particularmente para la relación $R = 1:1:4$ puede observarse una abundancia similar para la especie (-1,1,1,2).

En los diagramas de distribución puede observarse que para las relaciones R empleadas, un aumento en la proporción de ligando para $-\log h > 3$, hace que disminuyan las concentraciones en el equilibrio de las especies más abundantes en

principio y aumentan a su vez rápidamente aquellas consideradas minoritarias, evidenciándose así la tendencia del efecto del pH y las concentraciones de los reactantes en el sistema estudiado en este intervalo de pH . Para valores de $-\log h < 3$, el sistema muestra independencia del pH y de la concentración de ligando añadida.

A partir del uso del programa computacional “**HyperChem**”, fueron construidas las posibles estructuras propuestas, **figuras 20 - 27**, de los complejos obtenidos en este trabajo, **tabla 13**. Se utilizó la herramienta de optimización de geometría.

Para todos los casos los elementos se simbolizan de la siguiente manera:

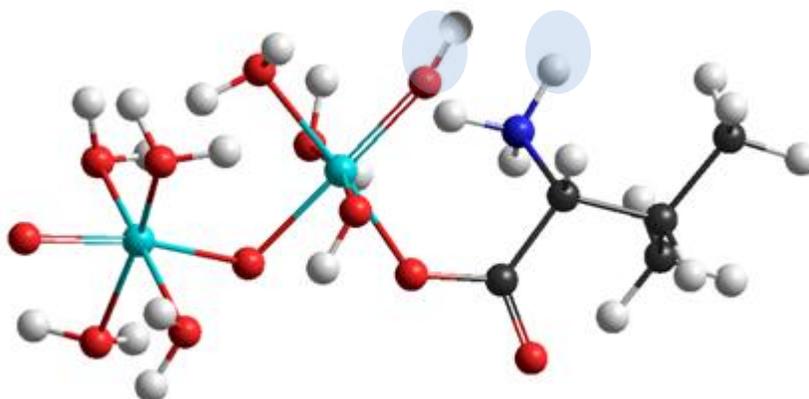
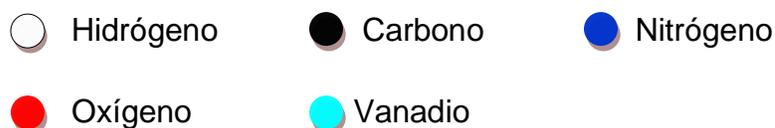


Figura 20. Estructura propuesta para el complejo $[H(HV_2O_3)L]^{3+}$, (2,1,1,1).

En este complejo se propone al ligando leucina no quelatado a uno de los átomos de vanadio, un protón situado sobre el átomo de nitrógeno del ligando y el otro sobre el átomo de oxígeno resaltado en la figura.

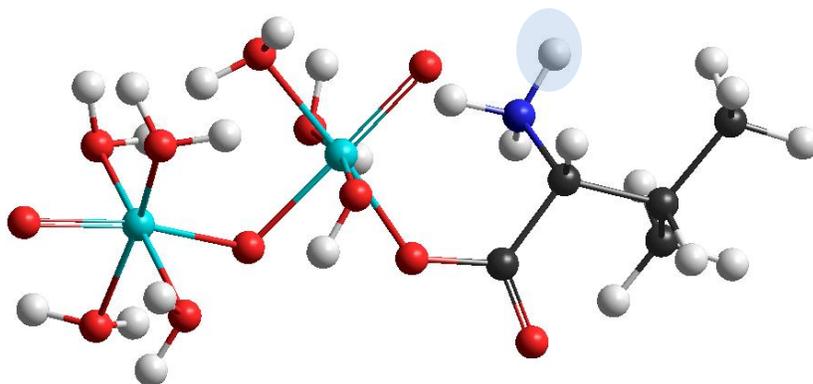


Figura 21. Estructura propuesta para el complejo $[HV_2O_3L]^{3+}$, (1,1,1,1).

Al igual que en el caso anterior se propone de nuevo un ligando leucina no quelatado donde la protonación se sugiere sobre el átomo de nitrógeno indicado en la figura.

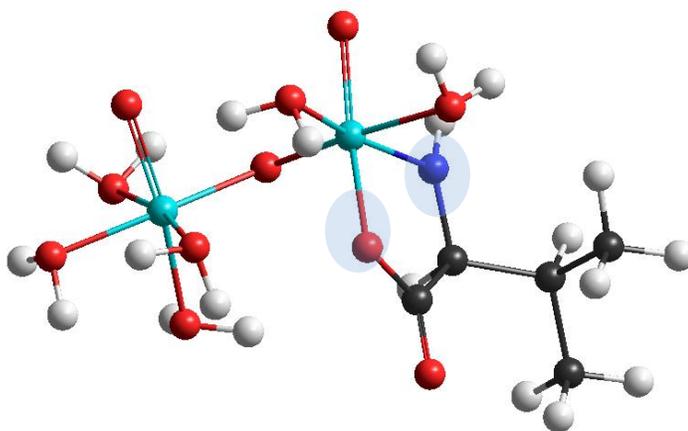


Figura 22. Estructura propuesta para el complejo $[V_2O_3L]^{2+}$, (0,1,1,1).

Para la especie (0,1,1,1) se sugiere un ligando quelatado, en el cual la leucina se presenta como un ligando bidentado, generando un anillo de 5 miembros, que le confiere una buena estabilidad relativa al complejo por tratarse de un ligando saturado.

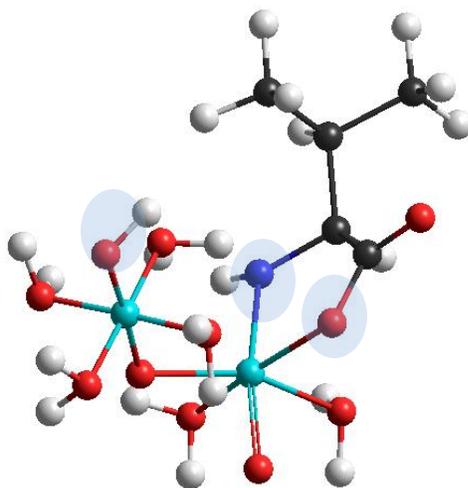


Figura 23. Estructura propuesta para el complejo $[(\text{OH})\text{V}_2\text{O}_3\text{L}]^+$, (-1,1,1,1).

Para la especie (-1,1,1,1) se presenta como propuesta igualmente el quelato a partir de los átomos oxígeno y nitrógeno de la leucina y adicionalmente se sugiere un sustituyente OH en sustitución del acuo sobre el átomo de vanadio.

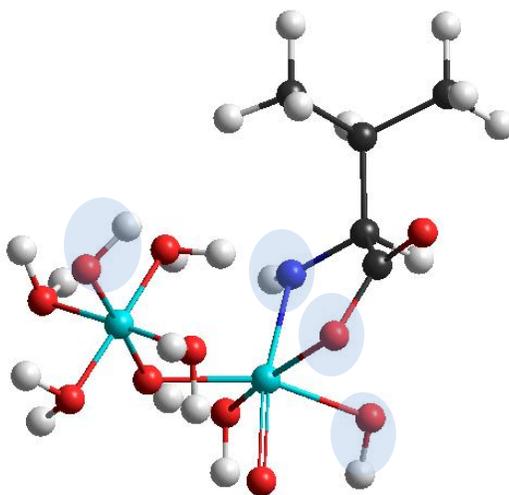


Figura 24. Estructura propuesta para el complejo $(\text{OH})\text{V}_2\text{O}_3\text{L}$, (-2,1,1,1).

Se propone ahora la estructura en la que se mantiene la formación del quelato con la leucina y se sugieren ligandos OH sobre los átomos de vanadio vecinos. Estas tres estructuras quelatadas presentaron una concentración relativamente alta frente a

las demás especies propuestas en todo el intervalo de pH estudiado y para las tres relaciones, posiblemente por el efecto estabilizador quelato, solo superadas en abundancia por la especie (2,1,1,1) que pudiera haberse favorecido por un efecto cinético.

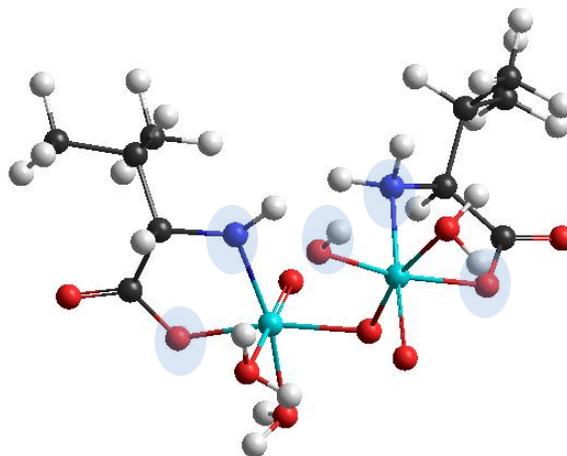


Figura 25. Estructura propuesta para el complejo $[(OH)V_2O_3L_2]^+$, (-1,1,1,2).

Para la especie (-1,1,1,2) se propone al ligando leucina quelatado, coordinada una molécula del aminoácido con cada átomo de vanadio, adicionalmente un ligando OH sobre uno de los centros metálicos.

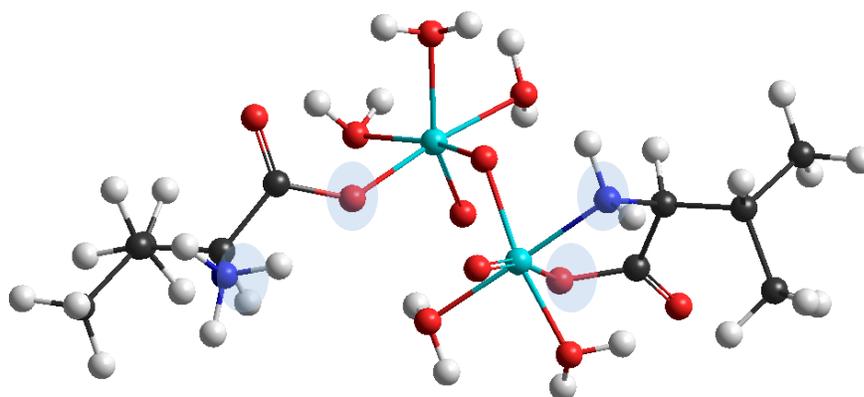


Figura 26. Estructura propuesta para el complejo $[HV_2O_3L_2]^{2+}$, (1,1,1,2).

En el complejo (1,1,1,2) se propone al ligando leucina no quelatado a uno de los átomos de vanadio y un protón situado sobre el átomo de nitrógeno del ligando, adicionalmente sobre el átomo de vanadio vecino se mantiene un ligando leucina quelato.

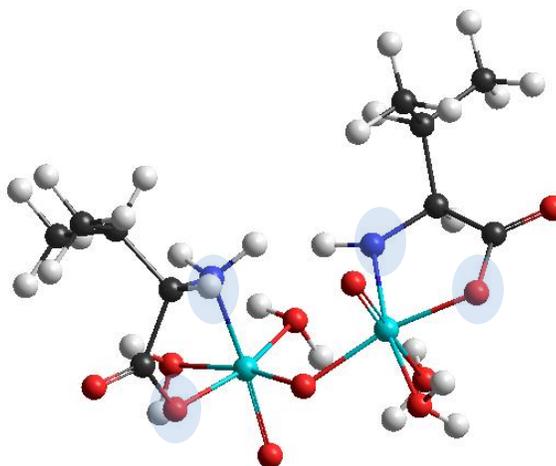


Figura 27. Estructura propuesta para el complejo $[V_2O_3L_2]^+$, (0,1,1,2).

Para este complejo se sugieren dos ligandos leucina quelatos, uno sobre cada átomo de vanadio. Esta especie es la menos favorecida en todo el intervalo de ph

estudiado, teniendo una concentración en solución apreciable pero aun pequeña para la relación 1:1:4.

A modo comparativo la **tabla 14**, reúne las constantes de formación obtenidas para el sistemas $H^+ - V(IV, V) -$ leucina estudiado en este trabajo y el sistema $H^+ - V(IV, V) - \Phi$ -alanina,⁴¹ reportado en la bibliografía, empleando medidas de fuerzas electromotrices en KCl 3.0M a 25 °C.

Tabla 14. Tabla comparativa de los complejos y constantes de formación en términos de $\log \beta_{pgrs}$, de los sistemas $H^+ - V(IV, V) -$ leucina y $H^+ - V(IV, V) - \Phi$ -alanina.⁴¹

Especies	$\log \beta_{pgrs} (3\sigma)$	
	Φ -alanina	leucina
$[HV_2O_3L]^{3+}$	32.0 (1)	36.21(2)
$[V_2O_3L]^{2+}$	29.72 (4)	33.74(4)
$[(OH)V_2O_3L]^+$	26.2 (1)	31.44(2)
$(OH)_2V_2O_3L$	22.65 (7)	28.12(3)
$[H(HV_2O_3)L]^{3+}$	34.63 (3)	24.29(2)
$[HV_2O_3L_2]^{2+}$	41.67 (5)	43.0(1)
$[V_2O_3L_2]^+$	38.2 (1)	38.8<39.4
$(OH)V_2O_3L_2$	34.77 (5)	35.9(1)
$\sigma(\theta_L)$	0.022	0.033

Se observa que el modelo encontrado en este trabajo es muy similar al reportado en la bibliografía.⁴¹ Los valores de las constantes en ambos sistemas para los complejos comunes son muy cercanas entre sí. Este comportamiento obtenido, quizás se deba a las estructuras similares de ambos ligandos, **figura 28**. Estos ligandos

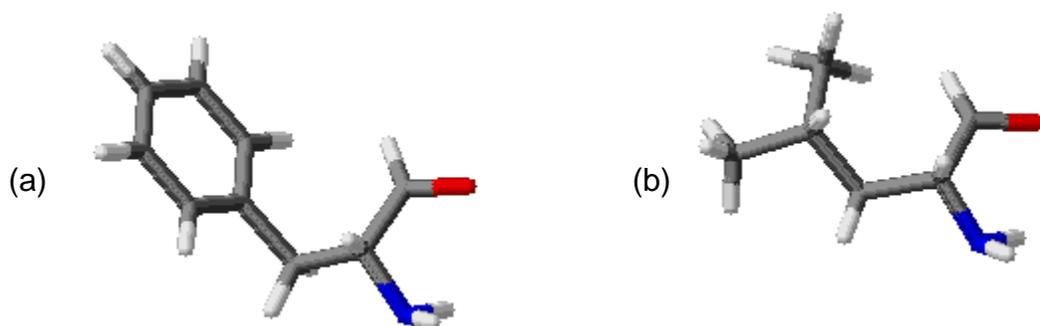


Figura 28. Estructuras de la fenilalanina (a) y la leucina (b).

poseen en el carbono β , grupos dadores de densidad electrónica, haciéndolos estructuralmente muy análogos entre sí; lo cual le atribuiría a la leucina la formación de especies con el ion de valencia mixta, iguales a la de la fenilalanina con el ion de valencia mixta.

Por otro lado los complejos con la leucina casi en la totalidad de los casos presentaron constantes de formación con una ligera superioridad en orden de magnitud sobre sus análogos con la Φ -alanina, esta diferencia puede atribuirse al mayor impedimento estérico que se genera a partir de la nube electrónica del anillo bencénico en el caso de la Φ -alanina, frente al generado por la cadena alifática de 4 carbonos de la leucina, que es mucho menor, generando así un complejo ligeramente más estable en el último caso mencionado.

6. CONCLUSIONES

- Por medio de medidas de $emf(H)$ para el sistema H^+ -HL (HL = leucina), en el medio iónico KCl 3.0 M a 25°C, fue posible determinar sus constantes de acidez en términos del pK_a , siendo el $pK_{a1} = 2.78(3)$ y $pK_{a2} = 9.66(3)$ con una dispersión $\sigma(\theta_L) = 0.026$.
- Mediante medidas de $emf(H)$ en el medio iónico KCl 3.0 M a 25°C para el sistema de valencia mixta H^+ -V(IV,V)-L, se calcularon las constantes de formación de los complejos presentes en disolución acuosa, encontrándose las especies, $[H(HV_2O_3)L]^{3+}$, $[HV_2O_3L]^{3+}$, $[V_2O_3L]^{2+}$, $[(OH)V_2O_3L]^+$, $(OH)_2V_2O_3L$, $[HV_2O_3L_2]^{2+}$, $[V_2O_3L_2]^+$ y $(OH)V_2O_3L_2$.
- El modelo de especies y los valores de las constantes de formación encontradas en este trabajo son muy similares a las reportadas en la bibliografía para el sistema H^+ -V(IV,V)- Φ -alanina. Este comportamiento obtenido, quizás se deba a las estructuras similares de ambos ligandos.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. R. Chang, Química General. Colombia, McGraw Hill, 7ma ed., p.278-280, 877-879 (2002).
2. A. Cotton, G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada. Mexico, Editorial Limusa, p.841-849 (1976).
3. O. Aguilar, R. Castro, J. Sánchez, Química Inorgánica Medicinal: vanadio, platino, oro, México, Educación Química, Vol.23, p.33-40 (2012).
4. A. Fábio, Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques, s.l., Elsevier, vol. 72 (2007).
5. M., Henze., *Physiol. Chem.*, vol. 72, 494 (1911)
6. R. Frost, *Spectrochim Acta*, Part. A, vol. 61 (2005).
7. M. S.P Pepato, *Vanadium and its Complexes: the Renewed Interest in its Biochemistry*, *Latin American Journal of Pharmacy*, vol. 27, p.486-76 (2008).
8. M. S. Molinuevo, *Efectos antitumorales de compuestos de vanadio en células óseas de cultivo*. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP (2005).
9. Agencia de registro de sustancias tóxicas y enfermedades. Departamento de salud y Servicios Humanos de EE.UU. *Servicio de Salud Pública* (1992).
10. J. Yinshi, *A linear trinuclear mixed valence vanadium(V/IV/V) complex: synthesis, characterization, and solution behavior*. Korea, *The Royal Soc. of Chem., Dalton Trans.*, 797-803 (2005).
11. C. Baes y R. Mesmer., *The Hydrolysis of Cations*, John Wiley & Sons, Nueva York p.199 (1976).
12. P. Shin, P. Crans, *J. Am. Chem. Soc.*, 116 1303 (1994).
13. R. Trujillo, F. Brito, *Anal. Real Soc. Espan. Fis y Quim.* 53B, 441 (1957).
14. D. Dyrssen, T. Sekine: *Acta Chem. Scand.*, vol. 15, p. 399 (1961).
15. F. Brito, N. Ingri, *An. Fís. Quím.*, 56B, p.165 (1959).
16. F. Rossotti, H. Rossotti: *Acta Chem. Scand.*, vol. 10, p. 957 (1956).
17. F. Brito: *An. Fís. Quím. (Madrid)*, 62B, p. 123 (1966).

18. N. Ingri, F. Brito: *Acta Chem. Scand*, vol. 13, p.1971 (1959).
19. L. Pattersson, B. Hedman, I. Andersson, N. Ingri: *Chemica Scripta*, vol. 22, p. 1254 (1983).
20. ML. Araujo: *Termoquímica del Vanadio(V) en Solución*, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, UCV (1991).
21. A. Aksaralian, J. Lecuna, F. Brito, *An. Quim.*, 64, 343 (1968).
22. M. Winter, A. Butler, *Biochemistry*, 35, 11805-11811 (1996).
23. J. Kleinberg, W. Argersinger, E. Griswold, *Química Inorgánica*. México, Reverté, (1963).
24. B. Weckhuysen, D. Keller, *Catal. Today*, vol. 78 (2003).
25. M.L Cuencas Cañas, *Complejos de oxovanadio (IV) con arilhidrazidas y aroilhidrazonas*, Tesis Doctoral, Madrid (1994).
26. J. Selbin. L.H. Holmes, S.P. Mc Clynn, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25, 1359 (1963).
27. M. Tachez, F. Theobald, K.J. Watson, R. Mercier, vol. 35 (7) (1979).
28. D. Richens, C. Chem, *The Chemistry of Aqua Ions*, John Willey and Sons, New York, p. 197-201, (1976).
29. S. Mateo y F. Brito, *An. Quím.*(Madrid), vol. 68, p. 37 (1972).
30. E. Tsiani, I.G. Fantus; *Vanadium Compounds*, Biological Actions and Potencial as Pharmacological Agents, *TEM*, vol. 8 (2), (1997).
31. D. Shirver, P. Atkins, *Inorganic Chemistry*, Oxford university press, Oxford (1990) p. 460-462.
32. M.L. Araujo, *Complejos del ion de valencia mixta, con los acidos nitriloacético (NTA), nitrilodiaceticopropiónico (NDPAP) e iminodiacético (IDA), empleando KCl 3,0 M a 25°C*. Trabajo de Ascenso, Facultad de ciencias, UCV (2002)
33. F Brito, M L Araujo, V Lubes, A D'Ascoli, A Mederos, P Gili, S Domínguez, E. Chinae, R. Hernández-Molina, M.T. Armas, E.J. Baran, *J. Coord. Chem.* 58(6):501 - 512 (2005)

34. D. Schulz, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, B. Nuber, *Inorg. Chim. Acta*, 240, 217 (1995).
35. V. Gonzalez, *Aminoácidos. Propiedades ácido-base*. s.l.: Departamento de Bioquímica y Biología Molecular, Universidad de Salamanca., pagina web, consultada, Mayo 2013.
- http://212.128.130.23/eduCommons/ciencias-biosanitarias/bioquimica-ph-equilibrios-acido-2013-base/contenidos/3%20AminoácidosPropiedadesAcidoBase_2012.pdf
36. T. Mckee, J.R. Mckee. *Bioquímica La Base Molecular De La Vida* 3era ed. Mc GrawHill-Interamericana (2003).
37. D.L., Nelson, M.M. Cox., *Lehninger Principles of Biochemistry*, 3th.ed. Nelson, DL and Cox, M.M. Worth Publishers (2000).
38. N. Muñoz, *Estudio de los complejos de vanadio (IV) y leucina por medio de medidas de fuerzas electromotrices (KCl 3,0M, 25°C)*. TEG. Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (2009).
39. D. Hernandez, *Estudio de los complejos de V(III) y el aminoácido leucina*. . TEG, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (2009).
40. N. Leiva. *Estudio de la formación de los complejos de vanadio (V) con aminoácidos. Sistema H^+ - VO^{2+} -Leucina (KCl 3.0M, 25°C)*. TEG, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (2010).
41. J. Lugo. *Estudio de los complejos de valencia mixta de V (IV,V). Sistema $V_2O_3^{3+}$ - Φ -alanina (KCl 3.0M, 25°C)*. TEG, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (2010).
42. M. Diaz, A. Roig, *Química Física*, Alhambra, 2, p. 936 (1978).
43. R.Chang, *Química*. Mexico, McGraw-Hill Interamericana de México, S.A. Ed. 10ma (2010).
44. C.C. Chen, C.P. Bokis, P. Mathias, *Segment based excess Gibbs energy model for aqueous organic electrolytes*. *AIChE Journal*, 47, 2593-2602 (2001).
45. A. Kumar, V. S. Patwardhan, *Activity Coefficients in mixed aqueous electrolyte solutions with a common ion*. *AIChE Journal*, 793-796 (1992).
46. H. P. Meinsser, J. W. Tester. *Activity Coefficients of strong electrolytes in aqueous solutions*. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop*, 11, 128-133 (1972).

47. Gilbert N. Lewis, Merle Randall, Thermodynamics. Mac-Graw-Hill Book Co., New York, p. 367 (1923).
48. Debye and Hückel, "PHysikalische Zeitschrift" .24, 185–206 (1923).
49. K. S. Pitzer, "Thermodynamics" International Edition, McGraw-Hill. Singapur, P. 254 (1995).
50. A. Ayala, *estudio de la formación de complejos de V(IV), V(V) y V(IV,V) con los ácidos picolínico y ácido nicotínico*, Seminario I Maestría, Esc. Quím. Fac. Ciencias UCV, (2013).
51. P.W. Atkins, Química física. Barcelona, Ediciones Omega, S.A., (1999).
52. R. Angelici, Synthesis and technique in inorganic chemistry, W.B. Saunder Company, P.115-124 (1977).
53. E. Wayne, S. Wentworth, J. Ladner, Fundamentos de química física. Editorial Reverté S.A. (1975).
54. W. Weber, Control de calidad del agua: procesos fisicoquímicos, Editorial Reverté S.A. (1979).
55. F. Basolo, R. Johnson, Química de los compuestos de coordinación. España, Editorial Reverté, S.A., p. 11-133 (1976).
56. D. Skoog, F. Holler, *Principios de análisis instrumental*. México : Cengage Learning, (2008).
57. F. Rouessac, A. Rouessac, *Análisis químico. Métodos y técnicas instrumentales modernas*. Madrid : McGraw Hill/Interamericana, (2003).
58. L.G. Sillén, *Master Variables and Activity Scales, en Advances in Inorganic Chemistry series*. (1967).
59. L. Sillén, B. Warqvist, R. Arnek, O. Wahlberg, P. Brauner, R. Whiteker, ArkivKemi., 31, 315, 341, 353, 365 and 377 (1968).
60. F. Brito, J Goncalves : Proyecto N° S1-1228, CONICIT, Caracas - Venezuela (1981). F. Brito, A. Mederos. Turbo Pascal 4.01 and 7 versions of Letagrop [9], Projects 14/02.06.87, 27/08.03.90 and 93-032, Education Council, Canary Islands Government, Spain (1987–93).

8. APENDICES

Apéndice 1. Tablas de datos experimentales para el sistema $H^+ - L$.

a. Experimento 1.

H_s	L_s	H_t	V_t	E_o	J
-0.00116	0.00512	-0.09889	0.03246	407.0	-9.95

V (mL)	E (mV)	pH	θ_L	θ_L^*	fel
0.00	-107.5	8.715	-0.0806	-0.1013	-0.0207
0.10	-117.6	8.886	-0.1395	-0.1431	-0.0035
0.20	-132.0	9.129	-0.1977	-0.2263	-0.0286
0.40	-144.3	9.337	-0.3149	-0.3207	-0.0058
0.60	-158.2	9.572	-0.4302	-0.4478	-0.0176
0.80	-168.8	9.751	-0.5447	-0.5506	-0.0059
1.00	-179.1	9.925	-0.6570	-0.6466	0.0104
1.25	-189.2	10.096	-0.7959	-0.7305	0.0654

b. Experimento 2.

H_s	L_s	H_t	V_t	E_o	J
-0.00040	0.00511	-0.09889	0.03221	406.9	2.10

V (mL)	E (mV)	pH	θ_L	θ_L^*	fel
0.00	-87.7	8.383	-0.0281	-0.0498	-0.0217
0.10	-106.9	8.707	-0.0876	-0.0997	-0.0121
0.15	-118.2	8.898	-0.1170	-0.1467	-0.0298
0.20	-126.6	9.040	-0.1463	-0.1926	-0.0463
0.35	-137.8	9.230	-0.2350	-0.2694	-0.0344
0.50	-149.4	9.426	-0.3229	-0.3668	-0.0439
0.60	-155.2	9.524	-0.3813	-0.4206	-0.0393
0.75	-161.7	9.634	-0.4692	-0.4832	-0.0140
0.85	-167.5	9.732	-0.5266	-0.5396	-0.0129
0.95	-172.6	9.818	-0.5838	-0.5883	-0.0045
1.05	-177.9	9.908	-0.6402	-0.6372	0.0030
1.15	-182.5	9.985	-0.6964	-0.6775	0.0189
1.25	-185.1	10.029	-0.7540	-0.6992	0.0547
1.35	-191.3	10.134	-0.8069	-0.7474	0.0594
1.45	-193.2	10.166	-0.8643	-0.7611	0.1032

c. Experimento 3.

H_s L_s H_t V_t E_o J
 -0.00025 0.0050 -0.09889 0.03216 403.5 2.00

V (mL)	E (mV)	pH	θ_L	θ_L^*	fel
0.00	-130.0	9.006	-0.1378	-0.1806	-0.0428
0.25	-149.9	9.342	-0.2887	-0.3235	-0.0347
0.50	-168.0	9.648	-0.4370	-0.4917	-0.0547
0.75	-180.4	9.858	-0.5839	-0.6105	-0.0266
0.80	-183.2	9.905	-0.6126	-0.6361	-0.0234
0.90	-185.9	9.951	-0.6719	-0.6600	0.0118
1.00	-191.3	10.042	-0.7282	-0.7055	0.0227
1.10	-196.7	10.134	-0.7832	-0.7472	0.0360
1.20	-201.3	10.211	-0.8380	-0.7795	0.0585
1.30	-206.2	10.294	-0.8908	-0.8106	0.0803

d. Experimento 4.

H_s L_s H_t V_t E_o J
 -0.00055 0.00498 0.10094 0.03226 404.0 1.65

V (mL)	E (mV)	pH	θ_L	θ_L^*	fel
0,00	-138,9	9,157	-0,2089	-0,2379	-0,0290
0,20	-106,4	8,608	-0,0858	-0,0810	0,0048
0,60	187,3	3,643	0,1179	0,1210	0,0030
0,80	201,6	3,401	0,2084	0,1936	-0,0148
1,00	215,8	3,161	0,2729	0,2944	0,0216
1,20	222,9	3,041	0,3519	0,3549	0,0030
1,40	230,2	2,918	0,4138	0,4223	0,0085
1,60	235,9	2,821	0,4746	0,4771	0,0025
2,00	245,5	2,659	0,5764	0,5701	-0,0063
2,50	255,4	2,492	0,6607	0,6609	0,0003
3,00	263,1	2,362	0,7176	0,7246	0,0070
3,50	268,8	2,265	0,7777	0,7666	-0,0111
4,00	274,0	2,177	0,8000	0,8008	0,0008
4,50	278,2	2,106	0,8234	0,8256	0,0023
5,00	281,6	2,049	0,8562	0,8439	-0,0124
5,50	284,8	1,995	0,8640	0,8596	-0,0044

V (mL)	E (mV)	pH	θ_L	θ_L^*	fel
6,00	287,5	1,949	0,8795	0,8718	-0,0077
6,50	289,9	1,909	0,8931	0,8819	-0,0112
7,00	292,0	1,873	0,9119	0,8901	-0,0218
8,00	296,0	1,805	0,8914	0,9045	0,0131
9,00	298,9	1,756	0,9419	0,9138	-0,0281
10,00	301,8	1,707	0,9104	0,9223	0,0119

e. Experimento 5.

H_s L_s H_t V_t E_o J
 -0.00025 0.0050 0.10094 0.03216 403.0 1.84

V (mL)	E (mV)	pH	θ_L	θ_L^*	fel
0.00	-124.9	8.919	-0.1464	-0.1528	-0.0064
0.20	-70.2	7.994	-0.0226	-0.0210	0.0016
0.40	169.2	3.947	0.0799	0.0639	-0.0160
0.50	184.9	3.682	0.1233	0.1117	-0.0116
0.60	192.9	3.547	0.1705	0.1466	-0.0239
1.00	217.7	3.128	0.3257	0.3108	-0.0150
1.30	229.3	2.931	0.4241	0.4146	-0.0096
1.50	236.1	2.817	0.4740	0.4799	0.0059
1.70	241.2	2.730	0.5271	0.5295	0.0024
2.00	247.7	2.620	0.5982	0.5917	-0.0064
2.30	253.7	2.519	0.6469	0.6467	-0.0002
2.50	257.3	2.458	0.6706	0.6781	0.0075
3.00	263.8	2.348	0.7544	0.7306	-0.0238
3.50	269.8	2.247	0.7927	0.7741	-0.0187
4.00	274.9	2.161	0.8093	0.8069	-0.0024
5.00	282.5	2.032	0.8445	0.8489	0.0043
6.00	288.1	1.937	0.8778	0.8748	-0.0030
7.00	292.5	1.863	0.9083	0.8924	-0.0160
8.00	296.3	1.799	0.9052	0.9058	0.0006

f. Experimento 6.

H_s L_s H_t V_t E_o J
 -0.00055 0.00505 0.10094 0.03226 409.0 2.23

V (mL)	E (mV)	pH	θ_L	θ_L^*	fel
0.00	-135.3	9.102	-0.2121	-0.2158	-0.0037
0.10	-127.4	8.969	-0.1509	-0.1683	-0.0174
0.20	-96.1	8.440	-0.0905	-0.0565	0.0340
0.40	101.7	5.096	0.0312	0.0048	-0.0264
0.60	185.2	3.684	0.1151	0.1112	-0.0040
0.80	203.2	3.380	0.1963	0.2013	0.0050
1.00	213.3	3.209	0.2788	0.2719	-0.0069
1.20	222.6	3.052	0.3467	0.3491	0.0024
1.40	230.2	2.924	0.4065	0.4189	0.0124
1.60	236.4	2.819	0.4615	0.4785	0.0171
1.80	241.7	2.729	0.5109	0.5301	0.0191
2.00	246.9	2.641	0.5447	0.5800	0.0353
2.50	255.8	2.491	0.6460	0.6613	0.0153
3.00	263.3	2.364	0.7093	0.7233	0.0141
3.50	269.3	2.263	0.7564	0.7676	0.0111
4.00	274.2	2.180	0.7944	0.7999	0.0055
5.00	281.9	2.050	0.8458	0.8436	-0.0022
6.00	287.6	1.953	0.8909	0.8707	-0.0203
7.50	294.1	1.844	0.9364	0.8966	-0.0398