

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



**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS TERNARIOS ENTRE EL SISTEMA
VANADIO(III) – 8-HIDROXIQUINOLINA Y LOS AMINOÁCIDOS ÁCIDO ASPÁRTICO,
ÁCIDO GLUTÁMICO, CISTEÍNA E HISTIDINA**

Trabajo Especial de Grado presentado ante la
Ilustre Universidad Central de Venezuela, por
el Br. Luis A. Guzmán D, para optar al título de
Licenciado en Química

Caracas, Mayo 2013

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

ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS TERNARIOS ENTRE EL SISTEMA VANADIO(III) – 8-HIDROXIQUINOLINA Y LOS AMINOÁCIDOS ÁCIDO ASPÁRTICO, ÁCIDO GLUTÁMICO, CISTEÍNA E HISTIDINA

Presentado por el Br. Luis A. Guzmán D., C.I. 17401047, 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. Vito R. Lubes
(Tutor)

Dr. Manuel Caetano
(Jurado)

Dr. José Martínez
(Jurado)

Dra. Mary Lorena Araujo, Profesora e Investigadora Titular del Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela y Dr. Vito Lubes, Profesor Investigador Titular del Laboratorio de Equilibrios en Solución de la Universidad Simón Bolívar.

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

ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS TERNARIOS ENTRE EL SISTEMA VANADIO(III) – 8-HIDROXIQUINOLINA Y LOS AMINOÁCIDOS ÁCIDO ASPÁRTICO, ÁCIDO GLUTÁMICO, CISTEÍNA E HISTIDINA

que presenta el Br. Luis A. Guzmán D., C.I. 17401047, ha sido revisado por nosotros y cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. Vito Lubes
(Tutor)

RESUMEN

La investigación llevada en este Trabajo Especial de Grado versó, sobre el estudio de la formación de complejos ternarios entre el sistema Vanadio (III) – 8-hidroxiquinolina y los aminoácidos ácido aspártico, ácido glutámico, histidina y cisteína, en KCl 3.0 M a 25 °C, reportado por primera vez en la bibliografía.

En el presente trabajo se estudiaron los sistemas ternarios:

- H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-ácido aspártico
- H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-ácido glutámico
- H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-cisteína
- H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-histidina

Esto se realizó por medio de medidas de fuerza electromotriz $emf(H)$ a 25°C y en KCl 3.0 M como medio iónico inerte.

El análisis de los datos experimentales de cada sistema se realizó mediante el programa de mínimos cuadrados LETAGROP, obteniéndose las constantes de acidez en términos de $\log \beta_{p,r}$ y pK_a para los sistemas H^+ -ligandos (histidina, cisteína, ácido aspártico, ácido glutámico y la 8-hidroxiquinolina). También se obtuvieron las constantes de estabilidad β_{pqr} de los complejos (p, q, r) de los sistemas ternarios mencionados anteriormente.

Las siguientes tablas muestran los resultados obtenidos.

Tabla a. Constantes de acidez en términos de $\log \beta_{p,r}$ y pK_a obtenidas en este trabajo para los sistemas H^+ -ligandos (histidina, cisteína, ácido aspártico, ácido glutámico y la 8-hidroxiquinolina) en KCl 3.0 M a 25°C.

Equilibrio	8-hidroxiquinolina $\log \beta_{pr}$	ácido aspártico $\log \beta_{pr}$	ácido glutámico $\log \beta_{pr}$	cisteína $\log \beta_{pr}$	histidina $\log \beta_{pr}$
$H_2C + H^+ \rightleftharpoons [H_3C]^+$		1.68(4)	2.603(8)	2.14(2)	
$H_2C \rightleftharpoons [HC]^- + H^+$		-3.94(4)	-4.510(6)	-8.42(2)	
$H_2C \rightleftharpoons C^{2-} + 2H^+$		-13.63(8)	-14.309(9)	-18.87(2)	
$HC + H^+ \rightleftharpoons [H_2C]^+$					6.63(1)
$HC + 2H^+ \rightleftharpoons [H_3C]^{2+} + H^+$					8.90(2)
$HC \rightleftharpoons C^- + H^+$					-9.44(2)
$HC + H^+ \rightleftharpoons [H_2C]^+$	5.479(8)				
Dispersión $\sigma(Z)$	0.008	0.037	0.008	0.019	0.015
pK_i					
pK_{a1}	5.479(8)	1,68(4)	2.603(8)	2.14(2)	2.27(2)
pK_{a2}		3,94(4)	4.510(6)	8.42(2)	6.63(1)
pK_{a3}		9,69(4)	9.799(9)	10.45(2)	9.44(2)

Complejos ternarios (reportado por primera vez en la bibliografía)

Tabla b. Constantes de equilibrio del sistema ternario H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-ácido aspártico en KCl 3.0 M y 25°C.

Equilibrio	$\log \beta_{pqr}$
$V^{3+} + H_8HQ + H_2Asp \rightleftharpoons [V(8HQ)(H_2Asp)]^{2+} + H^+$	16.34(5)
$V^{3+} + H_8HQ + H_2Asp \rightleftharpoons V(8HQ)(Asp) + 3H^+$	10.0(1)
Dispersión $\sigma(Z_B)$	0.075

Tabla c. Constantes de equilibrio del sistema ternario H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-ácido glutámico en KCl 3.0 M y 25°C.

Reacción	$\log \beta_{pqr}$
$V^{3+} + H8HQ + H_2Glu \rightleftharpoons [V(8HQ)(HGlu)]^+ + 2H^+$	12.71(5)
$V^{3+} + H8HQ + H_2Glu \rightleftharpoons V(8HQ)(Glu) + 3H^+$	10.30(5)
$V^{3+} + H8HQ + H_2Glu \rightleftharpoons [V(OH)(8HQ)(Glu)]^- + 4H^+$	7.29(5)
Dispersión $\sigma(Z_B)$	0.058

Tabla d. Constantes de equilibrio del sistema ternario H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-cisteína en KCl 3,0 M y 25°C.

Equilibrios	$\log \beta_{pqr}$
$V^{3+} + H8HQ + H_2Cis \rightleftharpoons [V(8HQ)(H_2Cis)]^{2+} + H^+$	16.32(7)
$V^{3+} + H8HQ + H_2Cis \rightleftharpoons [V(8HQ)(HCis)]^+ + 2H^+$	12.4 max 12.8
$V^{3+} + H8HQ + H_2Cis \rightleftharpoons V(8HQ)(Cis) + 3H^+$	10.1(2)
$V^{3+} + H8HQ + H_2Cis \rightleftharpoons [V(OH)(8HQ)(Cis)]^- + 4H^+$	7.2(2)
Dispersión (σ)	0,061

Tabla e. Constantes de equilibrio del sistema ternario H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-histidina en KCl 3,0 M y 25°C.

Reacción	$\log \beta_{pqr}$ Z_B
$V^{3+} + H8HQ + HHis \rightleftharpoons [V(H8HQ)(HHis)]^{3+}$	22,7(2)
$V^{3+} + H8HQ + HHis \rightleftharpoons [V(8HQ)(His)]^+ + 2H^+$	15,7(4)
Dispersión (σ)	0,054

ÍNDICE

	pág.
SÍMBOLOS	9
1. INTRODUCCION	10
1.1. Generalidades sobre la química del vanadio	11
1.2. Química de los ligandos	21
1.2.1. La 8-Hidroxiquinolina	21
1.2.2. Los aminoácidos	23
1.2.2.1. Acido aspártico	26
1.2.2.2. Acido glutámico	28
1.2.2.3. Histidina	29
1.2.2.4. Cisteína	31
1.3. Complejos de Vanadio(III)	33
1.3.1. Sistema H ⁺ -V(III)-8-Hidroxiquinolina	33
1.3.2. Sistema H ⁺ -V(III)-ácido aspártico	34
1.3.3. Sistema H ⁺ -V(III)-ácido glutámico	35
1.3.4. Sistema H ⁺ -V(III)-cisteína	38
1.3.5. Sistema H ⁺ -V(III)-histidina	38
2. FUNDAMENTO TEORICO	40
2.1. Ley de acción de masas, escala de actividades y constantes de estabilidad	41
2.2. Medidas de <i>emf</i> (H)	44
3. OBJETIVOS	46
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	48
4.1. Reactivos, disoluciones e instrumentos de Medida	49
4.1.1. Reactivos	49

4.1.2. Disoluciones	49
4.1.3. Instrumentos de medida	50
4.2. Procedimiento de medida	51
4.3. Tratamiento de datos	52
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	54
5.1. Sistemas H ⁺ -ligandos	55
5.2. Sistemas H ⁺ -V(III)-8-hidroxiquinolina-ligandos	65
5.2.1. Sistema H ⁺ -V(III)-8-hidroxiquinolina-ácido aspártico	65
5.2.2. Sistema H ⁺ -V(III)-8-hidroxiquinolina-ácido glutámico	69
5.2.3. Sistema H ⁺ -V(III)-8-hidroxiquinolina- cisteína	73
5.2.4. Sistema H ⁺ -V(III)-8-hidroxiquinolina- Histidina	76
6. CONCLUSIONES	81
7. BIBLIOGRAFÍA	83

SÍMBOLOS

β_{pqr}	constante de equilibrio en el nivel H ₂ C
Φ_{pqr}	producto de los cocientes de coeficientes de actividad $\equiv \gamma_{pqr} / (\gamma_{H^+}^p \cdot \gamma_B^q \cdot \gamma_C^r)$
Γ	coeficiente de actividad
(p, q, r)	designación abreviada de un complejo H _p B _q C _r
$emf(H)$	medidas de fuerza electromotriz con un electrodo reversible a H ⁺
E	potencial (mV) de la pila
E_o	potencial estándar (mV) de la pila
EV	electrodo de vidrio
REF	semipila de referencia
pH	$-\log h$
S, T	disoluciones del reactor y bureta
θ_B	n° medio de H ⁺ asociados por mol de metal
θ_C	n° medio de H ⁺ asociados por mol de ligando
Z_B	n° medio de H ⁺ disociados por mol de metal
Z_C	n° medio de H ⁺ disociados por mol de ligando
U	suma de mínimos cuadrados
$\sigma(\theta)$	dispersión o desviación estándar $\equiv \sqrt{\frac{U}{((ns * np) - nk)}}$
Ns	n° de experimentos
Np	n° de puntos en un experimento
HC, 8HQ	8-hidroxiquinolina
H ₂ C, H ₂ Asp	Ácido aspártico
H ₂ C, H ₂ Glu	Ácido glutámico
H ₂ C, H ₂ Cis	Cisteína
HC, HHis	Histidina

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades sobre la química del Vanadio(III)

El vanadio de símbolo V, es el elemento químico de número atómico 23 situado en el grupo 5 de la tabla periódica. Su masa atómica es 50,941, y su estructura electrónica es [Ar]: $3d^3 4s^2$, con cinco electrones en su capa de valencia. Está presente en la naturaleza en una proporción aproximada del 0,02%. Se encuentra ampliamente distribuido, pero existen algunos depósitos ricos. Está presente en minerales tales como la patronita, la vanadinita ($Pb_5(VO_4)_3Cl$) y la carnotita ($K(UO_2)VO_4 \cdot 3/2H_2O$).¹ El vanadio también está muy difundido en ciertos petróleos, especialmente los de Venezuela.¹

Fue descubierto en un principio por el mineralogista español-mexicano nacido en Madrid en 1764 Andrés Manuel del Río, en México, en 1801, al analizar un mineral de plomo, pardo de Zimapán, encontró un nuevo elemento metálico al que llamó *pancromo*, por la gran variedad de colores que presentaban sus óxidos, disoluciones y precipitados, nombre que posteriormente cambió por el de *eritronio*, porque sus sales se coloreaban de rojo escarlata al calentarla con los ácidos, propiedad que no presentaba ninguna otra sal metálica.¹

Sin embargo, el químico francés Hippolyte Victor Collet-Descotils cuestionó este descubrimiento diciendo, erróneamente, que se trataba de cromo impuro. Esto provocó que Andrés Manuel del Río se retractara de su descubrimiento.²

Treinta años más tarde el químico sueco Nils Gabriel Sefström encontró un nuevo elemento al que dio el nombre de Vanadio (de la diosa de la belleza en la mitología escandinava *Vanadis*, debido a los colores de sus compuestos). Después, en 1831, Friedrich Wöhler, concluyó que se trataba del mismo elemento descubierto en 1801 por Andrés Manuel del Río.¹

La química del vanadio es muy compleja, sus principales estados de oxidación en disolución acuosa son: +5, +4, +3, +2. Siendo los estados de oxidación +5 y +4 los más estables al aire. Las disoluciones acuosas de V(III) tienden a oxidarse y formar V(IV/V) a *pH* ácidos, mientras que el V(II), es tan inestable que reacciona con el agua.³

Los estados de oxidación más estables lo conforman el V(IV) (ion vanadilo) y V(V) (ion vanadato), mientras que el vanadio trivalente V(III) es muy inestable en condiciones normales, vulnerable a la oxidación formando un equilibrio entre las especies $V^{(IV/V)}$, el V^{II} es tan reactivo que no se encuentra en la naturaleza, como ya se mencionó antes.⁴

El V(III) forma complejos con diferentes ligandos, por ejemplo, $[V(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[V(CN)_6]^{3-}$, $[V(NCS)_6]^{3-}$, $[VF_6]^{3-}$, $[V(C_3H_2O_4)_3]^{3-}$, etc.^{5,6}

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 $VO_{1.35}$. El V_2O_3 es enteramente básico y se disuelve en ácidos para dar disoluciones del ión $[V(H_2O)_6]^{3+}$, 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^- .¹

Las disoluciones de V(III) se pueden obtener por reducción electrolítica a potencial controlado¹ o bien, reduciendo con hidrógeno en presencia de platino platinado, disoluciones ácidas de V(V) o V(IV).⁵ 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 .⁷

El potencial normal del sistema $V(IV)/V(III)$ es $E_o = 366$ 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 [1].



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*);⁸ estos máximos han sido atribuidos a las transiciones ${}^3T_{1g}^{(F)} \rightarrow {}^3T_{1g}^{(P)}$ y ${}^3T_{1g}^{(F)} \rightarrow {}^3T_{2g}$, originando un $\Delta_\infty = 19$ kK.^{9,10}

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.^{11,12} 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 las ascidias, pero hasta el día de hoy, no se conoce a ciencia cierta la función del V^{3+} en estos organismos marinos.¹¹

Hace años, Henze descubrió que ciertas *ascidias* acumulan V^{3+} en sus células sanguíneas.^{11,12} 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*.¹² 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.⁶

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 ($\epsilon = 3000 \pm 50 M^{-1} cm^{-1}$). 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.¹³

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 $pH > 3$.¹⁰

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 anticancerígenas.^{10,12,14}

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,¹⁵ tanto por la

susceptibilidad a la oxidación del V(III), como por la alta tendencia a hidrolizar de este ion.

Aunque se ha comprobado que los complejos de vanadio(III)-cisteína tienen efectos anticancerígenos importantes contra la leiomyosarcoma inducida en ratas,¹⁶ sólo se tienen algunos reportes de un estudio cinético de la formación de complejos de V(II) y V(III) con cisteína,¹¹ así, como la preparación de un complejo bis(L-cisteinato) vanadato(III).¹⁷ La especiación química en solución acuosa de este sistema es muy poco conocida.¹⁸

Castillo y Ramírez,¹⁹ estudiaron mediante análisis elemental, susceptibilidad magnética, infrarrojo, espectro electrónico, los complejos de V(III) con la Gly, reportando la formación del complejo $VCl_3(GlyH)_3$, donde el aminoácido actúa como ligando monodentado, coordinándose a través del grupo carboxílico.

A pesar de los esfuerzos de algunos investigadores para revelar el rol de vanadio(III) en las ascidias, las funciones fisiológicas continúan siendo poco claras. Han sido propuestas algunas funciones del vanadio en las ascidias, 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 histoincompatibilidad¹¹ en la producción de peróxido y la biogénesis túnica. Aunque estos hechos representan términos metabólicos de vanadio(III) por sí mismo no juegan un papel demasiado importante en la fisiología de las ascidias.²⁰

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 compuestos no quelatados de vanadio (III)²¹ cuando el *pH* es cercano al neutro, los compuestos quelatados de vanadio (III) están presentes en el organismo vivo.²¹

En el transcurso de los años han sido descubiertas tres clases de enzimas que dependen 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- matabolizante, la estimulación de fosfamutasa - isomerasa y la actividad insulinoimimética. ^{16,22,23}

En la **figura 1** 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 atribuida a los productos de hidrólisis del acuavanadio (III), a medida que se incrementa el *pH* de la solución la 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. ²⁴

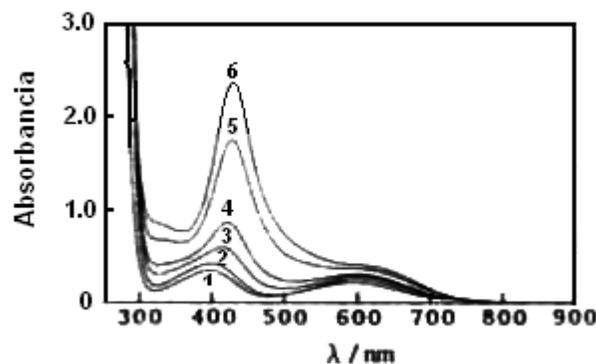


Figura 1. Espectro de absorción del $V_2(SO_4)_2$ (40 mM/ V(III)). *pH*: (1) 0.8, (2) 1.1 , (3) 1.5, (4) 1.7, (5) 2.0,(6) 2.2. ²⁴

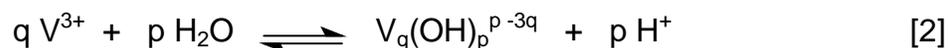
Padjowski ⁵ ha asignado la intensa banda de absorción, observada a 425 nm y a *pH* 2.2, como una banda de transferencia de carga, perteneciente al complejo dímero de vanadio(III) con puente bis (- hidrox).o).

Como el vanadio (III) posee 2 electrones en la capa 3-d y tiene orbitales d vacíos, se esperaba entonces que el complejo bis (-hidrox) 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.⁸

Sin embargo Kan Kanamori²⁴ mediante un estudio con espectroscopia de Raman, comparando los espectros 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.

La hidrólisis del V(III) puede definirse en términos de la reacción [2], en adelante daremos sólo un resumen de la bibliografía sobre este tema.



Jezowska-Trzebiatowska y Pajdowski,²⁵⁻²⁸ citan trabajos no publicados de Pajdowski (KCl 1.0 M, 25.5 °C), quien a partir de medidas de *emf*(EV) propuso las especies $[VOH]^{2+}$ y $[V(OH)_2]^+$.

Gandebœuf y Souchay,⁶ realizaron medidas de *emf*(H) ($NaClO_4$ 1.0 M, 20 °C) en los intervalos $6.7 \leq B \leq 20\text{ mM}$, $1.56 \leq pH \leq 3.58$ y $0 \leq \theta_B \leq 1.44$ y de UV-VIS (320, 436 nm). La intensidad de la banda de absorción a 436 nm crece desde $pH \approx 2.2$ a 3.0 y seguidamente, decrece hasta $pH \approx 3.5$, mientras que la banda en 320 nm siempre crece desde $pH \approx 2.2$ a 3.5. Propusieron las especies $[VOH]^{2+}$ y $[V_2(OH)_3]^{3+}$. Experimentos análogos (Na_2SO_4 0.4 M, 20 °C) para $B = 10 - 30\text{ mM}$, $pH = 2 - 3.8$ y $\theta_B = 0.3 - 1.8$, indican la presencia de los complejos $[VOH]^{2+}$ y $[V_3(OH)_6]^{3+}$.

Sillén²⁹ cita resultados no publicados de Brito mediante medidas de $emf(EV)$ y $emf(Pt(H_2))$ ($NaClO_4$ 3.0 M, 25 °C), que indican la presencia de $[VOH]^{2+}$, $[V(OH)_2]^+$ y especies polinucleares.

Newton y Backer,³⁰ a partir del estudio de la cinética de la reacción entre disoluciones ligeramente ácidas de V(IV) y V(II) ($LiClO_4$ 1.0 M, 25 °C), propusieron la formación de un intermediario de fórmula V_2O^{4+} que absorbe a 425 nm.

Pajdowski,^{31,33} empleando medidas de $emf(EV)$ ($NaCl$ 1.0 y 3.0 M, 25 °C), propuso los complejos $[VOH]^{2+}$, $[V(OH)_2]^+$ y $[V_2(OH)_2]^{4+}$.

Brito,²⁹ a partir de medidas de $emf(EV)$ y $emf(Pt(H_2))$ (KCl 3.0 M*, 25 °C), propuso las especies $[VOH]^{2+}$, $[V_2(OH)_2]^{4+}$, $[V(OH)_2]^+$ y $[V_2(OH)_3]^{3+}$.

Padjowski,²⁵ utilizando medidas $UV-Vis$ (320, 436 nm) ($NaCl$ 1.0, 25 °C), **figura 2**, encontró que: (1) para $B = 29.2$ mM la intensidad de la banda a 436 nm crece desde $pH = 2.14$ a 3.18 y seguidamente, decrece hasta $pH = 4.12$, mientras que la banda a 320 nm siempre crece desde $pH = 2.72$ a 3.55; (2) para $B = 2.92$ la banda a 436 nm crece desde $pH = 2.72$ a 3.50 y seguidamente, decrece hasta $pH = 4.20$, mientras que la banda en 320 nm siempre crece desde $pH = 2.72$ a 4.20. Estos datos estaban de acuerdo con la formación de las mismas especies que había encontrado a partir de medidas de $emf(H, EV)$,^{31,32} si bien la disminución de la absorbancia a $pH > 3$ no puede ser debida al cambio del dímero $[V_2(OH)_2]^{4+}$ por $[V(OH)_2]^+$, puesto que la proporción de esta última especie debería aumentar con el pH , lo cual no sucede. Por esta razón, atribuyó el efecto anterior a la formación de un nuevo complejo polinuclear con una relación OH/V grande.

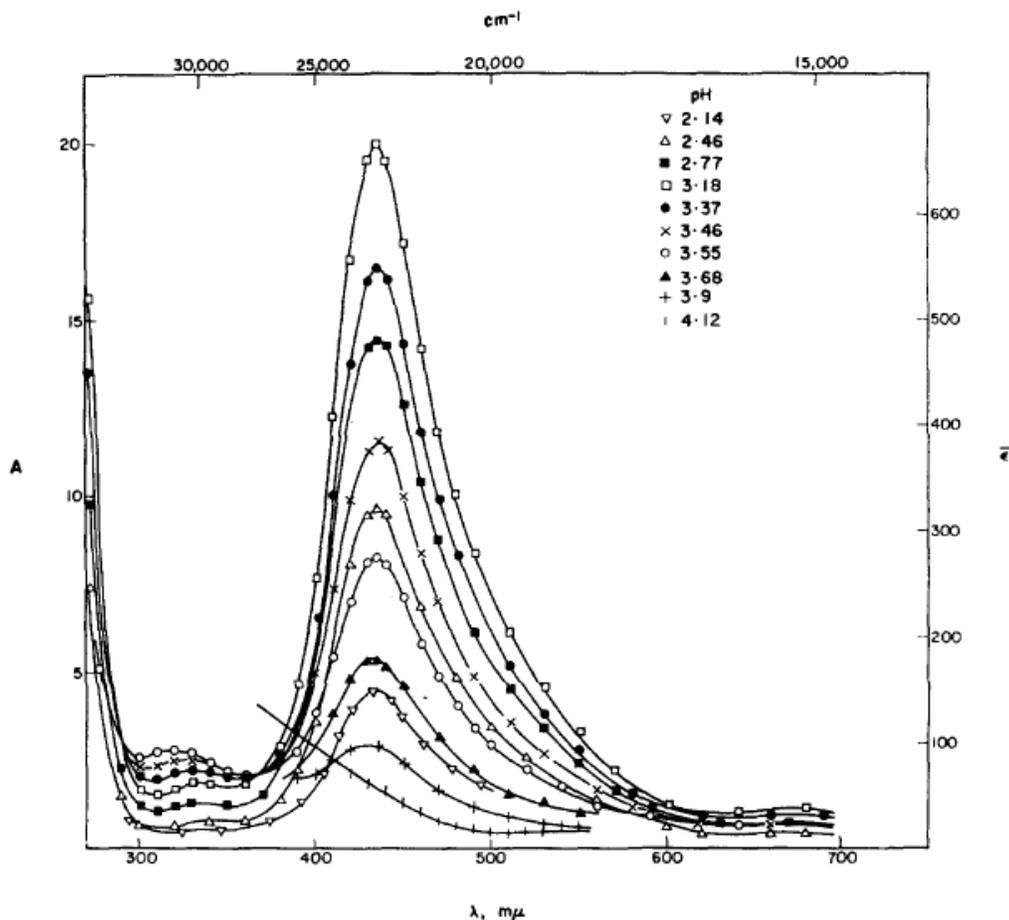
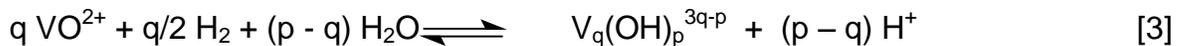


Figura 2. Espectro de absorción de vanadio(III) 2.92 mM (NaCl 1.0 M, 25 °C) a diferentes pH ; la escala de la derecha indica el promedio del coeficiente de extinción.²⁶

Pajdowski,²⁵ también llevó a cabo medidas de susceptibilidad magnética (NaCl 3.0 M, 20 °C), en los intervalos $0.52 \leq pH \leq 2.82$ y $0.102 \leq B \leq 0.510$ M, encontrando el valor $\mu_{ef} = 2.7$ para el *momento magnético efectivo*, lo cual parece indicar que los electrones d^2 del V(III) se encuentran desapareados, tanto en el ión V^{3+} como en las disoluciones hidrolizadas. Ahora bien, otros iones de transición paramagnéticos al hidrolizarse formando dímeros pierden su paramagnetismo,³³⁻³⁵ lo cual ha sido atribuido a la presencia de puentes metal-O-metal. Puesto que las disoluciones hidrolizadas de V(III) no pierden el paramagnetismo, Pajdowski llegó a la conclusión

que el dímero debe poseer la estructura $[V_2(OH)_2]^{4+}$ en lugar de $[V_2O]^{4+}$. Sin embargo, recientemente, Kanamori ²⁴ a partir de un estudio del comportamiento de las disoluciones de V(III) vs. pH por espectrometría Raman, ha concluido que dicho dímero debe poseer un puente μ -oxo, en lugar de la estructura bis- μ -hidroxo propuesta por Pajdowski.

Mateo y Brito ³⁶ estudiaron este sistema por medio de medidas de $emf(Pt(H_2))$ (KCl 3.0 M, 25 °C) y en los intervalos $6 \leq B \leq 160$ mM, $0.5 \leq pH \leq 3.25$ y $0 \leq \theta_B \leq 0.85$. El análisis de los datos $\theta_B(pH)_B$ mediante métodos gráficos ²⁵ y de computación digital, ³⁷ indicó la presencia de las especies $[VOH]^{2+}$, $[V_2(OH)_2]^{4+}$ y $[V_2(OH)_3]^{3+}$. Además, puesto que las disoluciones de V(III) medidas fueron preparadas a partir de disoluciones de V(IV) de composición ($\frac{1}{2}$ VO, H, K)Cl 3.0 M reduciendo con H_2 en presencia de Pt platinado y mantenidas en estas condiciones, estos datos también fueron analizados suponiendo que el ión V^{3+} y sus productos de hidrólisis son complejos del ión $[VO]^{2+}$ e H_2 , de acuerdo a la reacción [3], lo cual permitió además determinar el valor del potencial normal E_o de la pareja V(IV)/V(III).³⁸



Además, Brito *et al.* ³⁸ determinaron por calorimetría los cambios de entalpía y entropía de las reacciones de hidrólisis del V(III) en las mismas condiciones experimentales (KCl 3.0 M, 25 °C).

Recientemente, Meier *et al.*,³⁸ a partir de medidas de $emf(V(III)/V(II))$, para $B = 1 - 2.5$ mM (NaCl 1.0 M, 25 °C) y medidas $UV-Vis$ (430 nm) para $B = 5-10$ mM en las mismas condiciones, supusieron los complejos $[VOH]^{2+}$, $[V_2(OH)_2]^{4+}$, $[V(OH)_2]^+$, $[V_3(OH)_8]^+$ y $V_4(OH)_{12}$.

En fin, Buglyo *et al.*,⁴⁰ empleando medidas de *emf* (H, EV) y *UV-Vis* (430 nm) para B = 0.5-8 mM, *pH* = 1.9-4.5 (KCl 0.2 M, 25 °C), propusieron las especies $[\text{VOH}]^{2+}$, $[\text{V}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{V}(\text{OH})_2]^+$ y $[\text{V}_3(\text{OH})_8]^+$.

La mayoría de los resultados de la bibliografía coinciden en que a $\text{pH} \leq 2.5$ existen exclusivamente los complejos $[\text{VOH}]^{2+}$ y $[\text{V}_2(\text{OH})_2]^{4+}$. Sin embargo, a *pH* superiores está en duda cuales son las especies predominantes, es decir, $[\text{V}(\text{OH})_2]^+$,⁴¹ $[\text{V}_2(\text{OH})_3]^{3+}$,^{36,38} $[\text{V}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{V}_3(\text{OH})_8]^+$ y $\text{V}_4(\text{OH})_{12}$,³⁹ $[\text{V}(\text{OH})_2]^+$ y $[\text{V}_3(\text{OH})_8]^+$ ⁴⁰ o bien, algún otro conjunto.

Recientemente G. Lubes,⁴³ empleando medidas de *emf*(H) (KCl 3.0M, 25 °C) trabajando en el intervalo de *pH* entre 3.5 y 6, propuso un modelo constituido por las especies $[\text{VOH}]^{2+}$, $[\text{V}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{V}(\text{OH})_2]^+$ y $[\text{V}_3(\text{OH})_8]^+$, el cual es similar al de Buglyó *et al.*,⁴⁰ aunque los valores de las constantes de equilibrio obtenidas son algo distintas tomando en cuenta las distintas escalas de actividades utilizadas. Así mismo, igual que estos autores, tampoco encontramos evidencia del tetrámero neutro $\text{V}_4(\text{OH})_{12}$, propuesto por Meier *et al.*³⁹

1.2 Química de los ligandos

1.2.1. La 8-hidroxiquinolina (8hq)

La 8-hidroxiquinolina o 8-hidroxiquinoleína es un compuesto orgánico de fórmula $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$, **figura 3**. Es un derivado heterociclo de la quinoleína por la colocación de un grupo OH en el carbono número 8. Este compuesto de color amarillo claro es ampliamente utilizado comercialmente, aunque bajo una variedad de nombres. Se comporta como un ligando bidentado, y forma complejos con muchos metales de transición.

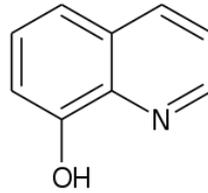


Figura 3. Estructura de la 8-hidroxiquinolina.

En la **tabla 1** se muestran las características físicas y químicas de la 8-hidroxiquinolina.

Tabla 1. Características físicas y químicas de la 8-hidroxiquinolina.

Propiedad	
Punto de fusión	70-73 °C
Punto de ebullición	267 °C a 752 mmHg
Solubilidad en agua	Poco soluble
Apariencia	Agujas cristalinas blanquecinas que se oscurecen a la exposición de la luz. Olor a fenol.
Capacidad quelatante	Forma complejos con metales muy estables
Otras características	Es incompatible con compuestos fuertemente oxidantes
Densidad	1.034 kg/m ³ ; 1.034 g/cm ³
Masa molar	145.16 g/mol

En la **tabla 2** se presentan valores de las constantes de acidez en términos de pK_a de la 8-Hidroxiquinolina reportados en la bibliografía

Tabla 2. Valores de pK_a reportados para la 8-hidroxiquinolina en diferentes escalas de actividades.

Medio iónico / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
No especifica	5.13	9.89	44
	5.20	9.62	45
KCl 3.0 M / 25°C	5.48(2)	-	46
NaCl 0.15 M / 25 °C	5.0	9.6	47
KNO ₃ 0.10 M / 25 °C	5.12	10.0	48
NaClO ₄ 0.10 M / 25 °C	5.10	9.40	48
NaClO ₄ 1.0 M / 25 °C	5.36	9.43	49
NaClO ₄ 0.1 M / 25 °C	3.84	8.45	50
NaClO ₄ 1.0 M / 25 °C	5.46	9.42	51
KNO ₃ 0.10 M / 25 °C	4.95	9.63	52
NaClO ₄ 0.1 M / 25 °C	-	9.7	53
NaClO ₄ 0.1 M / 25 °C	4.92	9.23	53
NaCl 0.5 M / 25 °C	4.91	9.81	54
NaClO ₄ 1.0 M / 25 °C	-	9.66	55

Algunos trabajos no reportan los errores ()

Se observa gran similitud entre los valores reportados en las diferentes escalas de actividades.

1.2.2. Los aminoácidos

Se define como aminoácido a cualquier molécula que contiene un grupo amino y un grupo ácido; sin embargo, este término casi siempre se utiliza para designar un α -aminoácido.⁵⁵ Los aminoácidos constituyen el alfabeto de la estructura proteica, y determinan muchas propiedades importantes de las proteínas. La estructura general de un aminoácido puede apreciarse en la **figura 4**.⁵⁶

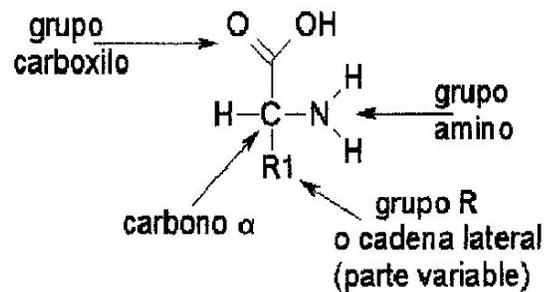


Figura 4. Estructura general de los aminoácidos.⁵⁶

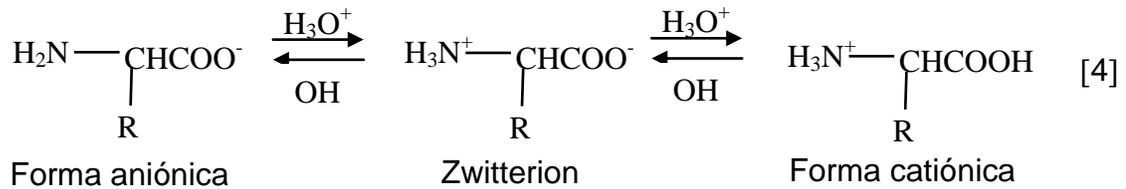
Hay 20 aminoácidos estándar hallados en prácticamente todas las proteínas que difieren unos de los otros en la estructura de las cadenas laterales enlazadas a los átomos de carbono α . Todos los aminoácidos estándar son L-aminoácidos.⁵⁵

Generalmente los aminoácidos se clasifican dependiendo de la polaridad de sus grupos R. Existen cuatro clases principales:

1. Aminoácidos con grupos R no polares o hidrófobos: esta familia contiene cinco aminoácidos con grupos R que son hidrocarburos alifáticos (alanina, leucina, isoleucina, valina y prolina), dos con anillos aromáticos (fenilalanina y triptófano) y uno que contiene azufre (metionina). Como grupo, estos aminoácidos son menos solubles en el agua que los aminoácidos con grupos R polares. El miembro menos hidrófobo de esta clase es la alanina, la cual se halla casi en la línea fronteriza entre los aminoácidos no polares y los que poseen grupos R polares. La prolina se diferencia de todos los demás aminoácidos corrientes en que es en realidad un α -iminoácido.⁵⁵

2. Aminoácidos con grupos R polares sin carga: estos aminoácidos son relativamente más solubles en el agua que los aminoácidos con grupos R no polares. Sus grupos R contienen grupos funcionales polares neutros, que pueden establecer enlaces de hidrógeno con el agua. La polaridad de la serina, la treonina y la tirosina se debe a su grupo hidroxilo; la de la asparagina y la glutamina a sus grupos amidicos y la de la cisteína a la presencia del grupo sulfhidrilo. La cisteína y la tirosina poseen las funciones más polares de esta clase de aminoácidos; a saber, los grupos tiol e hidroxilo fenólico respectivamente.⁵⁵
3. Aminoácidos con grupos R cargados positivamente: los aminoácidos básicos, en los que los grupos R poseen carga positiva neta a $pH = 7$, poseen todos seis átomos de carbono. Estos son la lisina, que contiene un segundo grupo amino en la posición 3 de la cadena alifática, la arginina que tiene un grupo guanidino cargado positivamente y la histidina, que contiene la función imidazolio, débilmente básica.⁵⁵
4. Aminoácidos con grupos R cargados negativamente: los dos miembros de esta clase son los ácidos aspártico y glutámico, cada uno de los cuales posee un segundo grupo carboxílico que se halla completamente ionizado y por tanto, cargado negativamente a pH 6-7.⁵⁵

Los aminoácidos cristalizados poseen puntos de fusión relativamente altos. Son mucho más solubles en agua que en los disolventes menos polares y tienen momentos dipolares mucho más grandes que las aminas o los ácidos por separado. Poseen una carga positiva en soluciones ácidas y carga negativa en soluciones básicas. Hay un pH intermedio donde las dos formas del aminoácido se encuentran en la misma proporción, como el zwitterión dipolar con una carga neta cero, a este pH se le denomina punto isoeléctrico [4].⁵⁷⁻⁵⁸



1.2.2.1. Ácido aspártico (H₂C)

El ácido aspártico o su forma ionizada, el aspartato (símbolos Asp y D) es uno de los veinte amino ácidos con los cuales las células forman las proteínas. Recibe el nombre de ácido aminoetano -1,2 dicarboxílico. Presenta un grupo carboxilo (COOH-) en el extremo de la cadena lateral. Su fórmula química es HO₂CCH(NH₂)CH₂CO₂H, **figura 5**, lo que hace que su peso molecular sea de 133 g/mol.⁵⁹

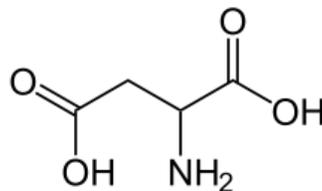


Figura 5. Estructura del ácido aspártico.⁵⁷

Se obtuvo por primera vez en 1827, por Plisson,⁶⁰ al calentar asparagina con hidróxido de plomo, el precipitado resultante, fue cristalizado y se le llamó ácido aspártico. A *pH* fisiológico, tiene una carga negativa (es ácido); pertenece al grupo de aminoácidos con cadenas laterales polares cargadas. El aspartato no es esencial en mamíferos.⁶¹

Existe una extensa bibliografía acerca de la determinación de las constantes de acidez del ácido aspártico, en diferentes medios iónicos y temperaturas. En la **tabla 3** se presentan valores de pK_a del ácido aspártico, obtenidos por medio de medidas de $emf(H)$ en diferentes escalas de actividades.

Tabla 3. Valores de pK_a del ácido aspártico, obtenidos por medio de medidas de $emf(H)$ en diferentes escalas de actividades

Condiciones	pK_{a1} $H_3C^+-H_2C$	pK_{a2} H_2C-HC^-	pK_{a3} $HC^- -C^{2-}$	Ref.
KCl 0.1 / 20 °C	1.88	-	9.60	62
KCl 0.1 / 25 °C	1.94	-	9.62	63
KCl 0.1 / 30 °C	-	-	9.63	64
KCl 0.1 / 30 °C	-	-	9.63	65
KCl 0.2 / 25 °C	1.94	-	9.62	66
KCl 0.2 / 25 °C	1.95	-	9.63	67
KCl 0.2 / 20 °C	2.01	-	9.78	68
KCl 1.0 / 20 °C	-	-	9.56	69
KCl 3.0 / 25 °C	2.28(1)	4.99(1)	10.01(1)	70a
KCl 3.0 / 25 °C	2.17(2)	3.90(1)	9.90(3)	70b
KCl 3.0 / 25 °C	2.09(3)	3.86(3)	9.71(3)	70c
KCl 3.0 / 25 °C	2.60(4)	4.08(2)	9.78(3)	59

Algunos trabajos no reportan los errores ()

Se observan pequeñas diferencias entre los valores reportados a pesar de que los mismos se encuentran en diferentes escalas de actividades.

1.2.2.2. Ácido glutámico (H₂C)

El ácido glutámico, o su forma ionizada, el glutamato (abreviado Glu o E) es otro de los 20 aminoácidos que forman parte de las proteínas. También es conocido como ácido 2 amino pentanodióico, su fórmula química es C₅H₉O₄N, **figura 6**. Es crítico para la función celular y no es nutriente esencial porque el hombre puede sintetizarlo a partir de otros compuestos.⁵⁷

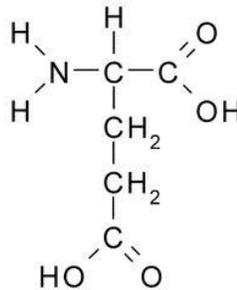


Figura 6. Estructura del ácido glutámico.⁵⁷

Pertenece al grupo de los llamados aminoácidos ácidos, o con carga negativa a *pH* fisiológico, debido a que presenta un segundo grupo carboxilo en su cadena secundaria.⁵⁹ Se sintetizó por primera vez en 1866 por Ritthausen⁶⁰ a partir de la hidrólisis con ácido sulfúrico de harina de gluten, la cual es conocida en la actualidad como gliadina.⁷¹

Es el neurotransmisor excitatorio por excelencia de la corteza cerebral humana. El ácido glutámico es uno de los aminoácidos más abundantes del organismo y un comodín para el intercambio de energía entre los tejidos. Además, en estos tiene un papel fundamental en el mantenimiento y el crecimiento celular.

Adicionalmente, es un sustrato para la síntesis de proteínas y un precursor del metabolismo anabólico en el músculo mientras que regula el equilibrio ácido/base en el riñón y la producción de urea en el hígado. También interviene en el proceso de transportar nitrógeno entre los órganos. Varios estudios científicos han demostrado que el estómago, intestino, páncreas y bazo consumen un 95% del ácido glutámico ingerido en la dieta, con lo que es importante tomar una dieta rica en proteínas, a manera de que el funcionamiento del resto del organismo no se vea alterado por una falta de este nutriente.⁶⁰

En la **tabla 4**, se presentan valores de pK_a obtenidos para el ácido glutámico por medio de medidas de emf (H), en diferentes condiciones de trabajo.

Tabla 4. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el ácido glutámico.

Medio	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
KCl 3.0 / 20 °C	2.72(4)	4.58(2)	9.65(3)	59
KCl 0.1 / 25 °C	2.30	4.28	9.67	63
KCl 0.2 / 25 °C	2.14	4.08	9.52	67
KCl 0.2 / 25 °C	2.04	4.09	9.50	66
KCl 0.5 / 25 °C	2.25	4.15	9.56	72
KCl 0.1 / 25 °C	-	-	9.36	73
KCl 0.2 / 25 °C	2.12	4,11	9.51	74
KCl 3.0 / 20 °C	2.59(1)	4.49(2)	9.75(3)	75

Algunos trabajos no reportan los errores ()

Se observan pequeñas diferencias entre los valores reportados a pesar de que los mismos se encuentran en diferentes escalas de actividades.

1.2.2.3. Histidina (HC)

La histidina (abreviada His o H) es uno de los aminoácidos naturales más comunes. Está considerado como un aminoácido esencial, pero solo en niños. También

se le dice: ácido α (amino)-4-imidazolpropionico, **figura 7**. La cadena lateral de imidazol en la histidina y su pK relativamente neutro llevan a que cambios pequeños en el pH celular cambien su carga. Por esta razón, la cadena lateral de este aminoácido es a menudo un ligando coordinador en las metaloproteínas, y también un sitio catalítico en ciertas enzimas. Es un precursor de la biosíntesis de histamina.

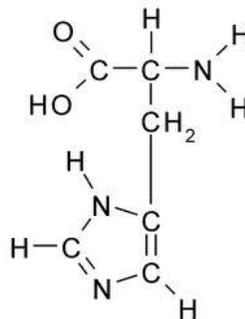


Figura 7. Estructura de la histidina.⁵⁷

La histidina es un aminoácido básico débil. A pH neutro no está cargado pero bajando el pH se convierte en una base con carga positiva capaz de establecer interacciones iónicas con aminoácidos cargados negativamente como los ácidos Aspártico y Glutámico. Esta propiedad es explotada por diferentes proteínas para que determinados cambios conformacionales importantes ocurran solo a pH ácido.⁵⁹

En la **tabla 5**, se presentan valores de pK_a obtenidos para la histidina por medio de medidas de emf (H), en diferentes condiciones de trabajo.

Tabla 5. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para la Histidina.

Medio	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
KCl 3.0 / 25 °C	2.65(8)	6.67(4)	9.40(5)	59
KCl 0.5 / 25 °C	2.25	4.15	9.56	72
KCl 0.1 / 25 °C	2.30	4.28	9.67	63
KCl 0.2 / 25 °C	2.14	4.08	9.52	68
KCl 0.2 / 25 °C	2.04	4.09	9.50	66
KCl 0.1 / 25 °C	-	-	9.36	73
KCl 0.2 / 25 °C	2.12	4.11	9.51	74
KCl 3.0 / 25 °C	2.59	4.49	9.75(3)	75

Algunos trabajos no reportan los errores ()

Se observan pequeñas diferencias entre los valores reportados a pesar de que los mismos se encuentran en diferentes escalas de actividades.

1.2.2.4. Cisteína (H₂C)

La cisteína (abreviada Cys o C) es otro de los veinte aminoácidos que utilizan las células para sintetizar proteínas. La cisteína es un aminoácido no esencial, sulfurado, que puede oxidarse dando el dímero cistina. Su nombre sistemático es ácido 2-amino-3-mercatopropanoico. Su fórmula química es la C₃H₇O₂NS, **figura 8.**^{21, 22}

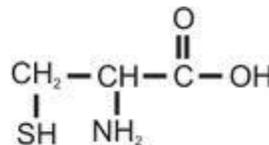


Figura 8. Estructura de la cisteína.⁵⁷

Se trata de un aminoácido no esencial, lo que significa que puede ser sintetizado por los humanos. La cisteína está formada por el grupo tiol que es no polar y por esto se clasifica normalmente como un aminoácido hidrofóbico. La parte tiol de la cadena suele participar en reacciones enzimáticas, actuando como nucleófilo. El tiol es susceptible a la oxidación para dar lugar a puentes disulfuros derivados de la cisteína que tienen un importante papel estructural en muchas proteínas. La reactividad aumenta cuando el tiol es ionizado. Debido a su alta reactividad el grupo tiol de la cisteína tiene numerosas funciones biológicas.^{59,76}

Se sintetiza a partir de la metionina, que es un aminoácido esencial, por medio de dos reacciones: transmetilación, en la que la metionina se transforma en homocisteína y transulfuración, en la que la homocisteína pasa a ser cisteína.^{77,78,59}

Los complejos de vanadio (III)-cisteína poseen aplicaciones médicas, ya que al ser absorbidos por el cuerpo, estos complejos pueden encontrar algunas biomoléculas que pueden coordinarse al V (III) presentes en los fluidos biológicos extracelulares o intracelulares. Estas moléculas pueden desplazar al ligando, parcialmente, vía formación de complejos con ligandos mixtos, o completamente. Por lo tanto, los complejos ternarios no pueden ser ignorados al momento de hacer una descripción de la especiación de los complejos de V (III)-cisteína en fluidos biológicos. Tales complejos pueden ser de importancia en la absorción y en el proceso de transporte e inclusive en la actividad biológica misma del compuesto.⁷⁹

En la **tabla 6**, se presentan valores de pK_a de la cisteína reportados en la bibliografía, en diferentes condiciones.

Tabla 6. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para la cisteína.

Medio	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
NaCl 1.0 M / 25 °C	2.04	8.22	10.26	80
KNO ₃ 1.0/ 25 °C	1.98	8.23	10.37	81
NaClO ₄ 1.0M / 25 °C	2.05	8.25	10.19	82
KCl 3.0 M / 25 °C	2.21	8.51	10.50	83
KCl 3.0 M / 25 °C	2.22(2)	8.49(2)	10.54(2)	84
KCl 3.0 M / 25 °C	2.20(2)	8.47(4)	10.43(9)	85
KCl 3.0 M / 25 °C	2.56(4)	8.22(3)	9.72(4)	59

Algunos trabajos no reportan los errores ()

Los valores reportados son muy similares entre sí, a pesar de que se encuentran en diferentes escalas de actividades.

1.3 Complejos de Vanadio (III) con 8-Hidroxiquinolina, ácido aspártico, ácido glutámico, histidina y cisteína (sistemas binarios)

1.3.1 Complejos de V(III)-8-hidroxiquinolina

Sarmiento, ²³, en el 2010 estudio el sistema H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina empleando medidas de $emf(H)$ en KCl 3.0 M a 25 °C, reportando la formación de los complejos $[V(OH)C]^+$, $V(OH)_2C$, $[VC_2]^+$ y $[VC_3]$.

En la **tabla 7**, se muestra los valores de $\log \beta_{pqr}$ del los complejos formados en el sistema H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina, empleando medidas de $emf(H)$ en KCl 3.0 M a 25°C.⁴⁶

Tabla 7. Tabla de los valores de las constantes de formación en términos de $\log \beta_{\text{pqr}}$ del sistema H^+ - V(III)- 8-Hidroxiquinolina, obtenidas en KCl 3.0 M a 25 °C.

Equilibrio	$\log \beta_{\text{pqr}}$
$\text{V}^{3+} + \text{HC} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{V}(\text{OH})\text{C}]^+ + 2\text{H}^+$	8.7 (1)
$\text{V}^{3+} + \text{HC} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{V}(\text{OH})_2\text{C} + 3\text{H}^+$	5.85 (8)
$\text{V}^{3+} + 2\text{HC} \rightleftharpoons [\text{VC}_2]^+ + 2\text{H}^+$	17.9 (3)
$\text{V}^{3+} + 3\text{HC} \rightleftharpoons \text{VC}_3 + 3\text{H}^+$	25.8 (max 26.1)
Dispersión σ (Z_B)	0.043

Valores entre paréntesis representan las desviaciones estándar [$3\sigma(\log \beta)$] en la última cifra decimal

1.3.2. Complejos de V(III)-ácido aspártico

En el año 2004 Zambrano N.,⁷⁰ estudió el sistema H^+ -V(III)-ácido aspártico empleando medidas de $emf(\text{H})$ en KCl 3.0 M a 25 °C, reportando la formación de los complejos $[\text{VHC}]^{2+}$, $[\text{VC}]^+$, $(\text{OH})\text{VC}$, $[(\text{OH})_2\text{VC}]^-$, $[\text{H}_2\text{VC}_2]^+$, HVC_2 y $[\text{VC}_2]^-$. En la **tabla 8** se reúnen las constantes de formación de estas especies.

Tabla 8. Tabla de los valores de las constantes de formación en términos de $\log \beta_{\text{pqr}}$ del sistema H^+ - V(III)- asp, obtenidas en KCl 3.0 M a 25 °C.

Equilibrio	$\log \beta_{\text{pqr}}$
$\text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{C} \rightleftharpoons [\text{VHC}]^{2+} + \text{H}^+$	5.95 (2)
$\text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{C} \rightleftharpoons [\text{VC}]^+ + 2\text{H}^+$	2.34 (5)
$\text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{C} \rightleftharpoons \text{OHVC} + 3\text{H}^+$	-1.57 (4)
$\text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{C} \rightleftharpoons [(\text{OH})_2\text{VC}]^- + 4\text{H}^+$	-7.22 (7)
$\text{V}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{C} \rightleftharpoons [\text{H}_2\text{VC}_2]^+ + 2\text{H}^+$	5.18 (3)
$\text{V}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{C} \rightleftharpoons \text{HVC}_2 + 3\text{H}^+$	1.57 (4)
$\text{V}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{C} \rightleftharpoons [\text{VC}_2]^- + 4\text{H}^+$	-2.75 (3)
Dispersión σ (Z_B)	0.046

Valores entre paréntesis representan las desviaciones estándar [$3\sigma(\log \beta)$] en la última cifra decimal.

1.3.3. Complejos de V(III)-ácido glutámico

Después de una revisión bibliográfica sólo encontramos la siguiente referencia relativa a los complejos de vanadio(III) y ácido glutámico.

En 1988, Kovala *et al.*,⁸⁶ realizó un estudio del este sistema empleando medidas de *emf*(H) en KCl 0.2 M y a 20 °C, reportando la formación de la especie $[\text{VC}]^+$, con la constante de estabilidad $\beta_{011} = 10^{9.35}$.

En el 2004, Mendoza,⁸⁷ realizó un estudio del sistema H^+ - V(III)-glutaciona en KCl 3.0 M a 25 °C. La glutaciona es el tripéptido γ -glutamilcisteinilglicina (GSH, H_3C), **figura 9.**

Tabla 9. Tabla comparativa de los valores de $\log \beta_{\text{por}}$ de los complejos formados entre el V(III) y el ácido glutámico reportados por Mendoza ⁸⁷ y Palma ⁸⁸ en KCl 3.0 M, 25 °C.

Especies	$\log \beta_{\text{pqr}}$			
	$[\text{H}_2\text{VC}_2]^+$	-	max 26.1	26.7(3)
HVC_2	-	21.4(3)	22.4(2)	22.7(2)
$[\text{H}_2\text{VC}]^{+3}$	19.5(1)	17.88(4)	17.70(9)	17.92(9)
$[\text{HVC}]^{+2}$	17.9(1)	15.12(4)	14.74(8)	14.96(8)
H_3VC_3	40.4(1)	-	-	39.6 max 40.0
$\sigma(\theta_c)$	0.05 ₁	0.019 ₆	0.045 ₂	0.055 ₂
condiciones	B = 2mM, R = 1, 4 y 10 y $1.5 \leq \text{pH} \leq 6$	B = 6 mM, R = 1, 4 y 8 y $1.8 \leq \text{pH} \leq 3.4$		
Ref.	Mendoza M. ⁸⁷	Palma C. ⁸⁸	Mendoza y Palma sin incluir el complejo H_3VC_3	Mendoza y Palma incluyendo el complejo H_3VC_3

Los experimentos preliminares de Mendoza⁵⁶ sugirieron la formación de tres especies, dos de las cuales son en el trabajo de Palma.

Como se observa en las columnas de la tabla anterior, los datos de Mendoza fueron recalculados juntos a los obtenidos por Palma (col. 4 y 5) incluyendo y no incluyendo el complejo $[\text{H}_3\text{VC}_3]$. Se observa que la dispersión obtenida en ambos casos (col. 4 y 5) es más alta que la de la columna 3. Una explicación de estos resultados está relacionada con las condiciones del método de medida empleado en cada trabajo. Mendoza reporta el complejo $[\text{H}_3\text{VC}_3]$ en el intervalo $4 \leq \text{pH} \leq 6$ y emplea disoluciones de metal más diluidas, mientras que las medidas experimentales en el trabajo de Palma se realizaron justo hasta pH 3.4 y concentraciones de metal mucho más elevadas, de manera que el complejo H_3VC_3 no fue incluido en el análisis de los datos (col. 3, **tabla 9**).

1.3.4. Complejos de V(III)-cisteína

Lubes y col.,⁸⁹ reportaron la formación de complejos de los sistemas H^+ -V(III) con los aminoácidos glicina y cisteína empleando medidas de fuerzas electromotrices en KCl 3.0 M a 25 °C. En la **tabla 10** se reúnen los valores de las constantes encontradas de las especies formadas.

En la **tabla 10**, se muestra los valores de $\log \beta_{pqr}$ de los complejos formados en el sistema H^+ -V(III)-cisteína, empleando medidas de $emf(H)$ en KCl 3.0 M a 25°C.⁸⁹

Tabla 10. Tabla de los valores de las constantes de formación $\log \beta_{pqr}$ del sistema H^+ -V(III)-cisteína, obtenidas en KCl 3.0 M a 25 °C.

Equilibrio	$\log \beta_{pqr}$
$V^{3+} + H_2C \rightleftharpoons [VH_2C]^{3+}$	6.10(2)
$V^{3+} + H_2C \rightleftharpoons [VHC]^{2+} + H^+$	3.40(2)
$V^{3+} + H_2C \rightleftharpoons [VC]^+ + 2H^+$	-1.14(6)
$V^{3+} + 2 H_2C \rightleftharpoons [V(HC)]^{2+} + 2H^+$	0.42(8)
$V^{3+} + 2H_2C \rightleftharpoons V(HC)(C) + 3H^+$	-4.08(3)
$V^{3+} + 2 H_2C \rightleftharpoons [VC]^{2-} + 3H^+$	-11.5 max -11.2
Dispersión $\sigma (Z_B)$	0.02073

Valores entre paréntesis representan las desviaciones estándar [$3\sigma(\log \beta)$] en la última cifra decimal.

1.3.5. Complejos de V(III)-histidina

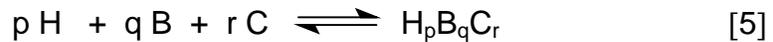
Bukietynska *et al.*,⁹⁰ reportaron la formación de las especies mononucleares consecutivas HVC, H_2VC_2 , H_2VC , H_4VC_2 y VC en el intervalo de $pH = 2 - 4.5$ y sugiriendo la posible presencia del complejo V_2OC_4 en el intervalo de $pH = 6 - 8.5$.

En el 2006 N. Rojas.⁹¹ empleando medidas de fuerzas electromotrices, $emf(H)$ estudio el sistema H^+ -V(III)-histidina en KCl 3,0 M a 25°C, reportando la formación del dímero V_2OC_4 , ($\log \beta_{pqr} 16.3 \leq 16.8$) como única especie presente, el cual resulta ser estable a pH ácido. Esta especie se descompone, formando las especies V^{3+} , $[VOH]^{2+}$ y $[V_2(OH)_2]^{4+}$, además de los iones $[H_2C]^+$ y $[H_3C]^{2+}$ conforme el pH disminuye.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1. Ley de acción de masas, escala de actividades y constantes de estabilidad

Supongamos el siguiente equilibrio [5]:



donde 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 [5], en disolución acuosa, se cuantifica a través de la ley de acción de masas (LAM), según la ecuación [6];

$$c_{pqr} = \phi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [6]$$

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.

Como es usual en los estudios de equilibrio, la *escala de actividades del medio iónico inerte*, que se emplea, se define suponiendo que ϕ_{pqr} se aproxima a la unidad conforme la composición de la disolución se acerca a la del medio iónico puro. Se ha demostrado que cuando las concentraciones de los reactivos y productos se mantienen un 20% menor que la concentración total del medio iónico, ϕ_{pqr} es constante e igual a uno por definición. Lógicamente, las constantes de equilibrio obtenidas son solamente válidas en la escala de actividades elegida. ⁹¹⁻⁹⁵

De tal manera que con este método se pueden usar concentraciones en equilibrio en lugar de actividades en expresiones como la ley de acción de masas, la

ecuación de Nernst, etc., tan necesarias en los estudios de equilibrios en disolución y facilitando a su vez el análisis de los datos.

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.⁹⁶

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 $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \dots K_n$.⁹⁷

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 [7].⁹⁷

$$\Delta G_{\text{est}} = -RT \ln \beta_{\text{est}} \quad [7]$$

Por su parte, los cambios de entropía que acompañan la formación de un complejo, pueden calcularse mediante la aplicación de la ecuación [8], la cual involucra los cambios de entalpía, 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.⁹⁷



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.⁹⁷

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.⁹⁷

La estabilidad de muchos complejos se puede explicar mediante un simple modelo electrostático, lo cual permite predecir el calor de reacción producido durante la formación de un complejo. Sabiendo que las partículas electrizadas con cargas de diferente signo se atraen, y que estas atracciones o repulsiones dependen de la distancia a la cual se encuentran las partículas cargadas, siendo tanto más intensas cuanto menor es la distancia, cabe esperar que los complejos formados por iones de

signos opuestos sean los más estables. Cuanto mayor sea su carga y mayor su radio, tanto mayor deberá ser la estabilidad del complejo resultante; por tanto, los iones pequeños están favorecidos porque pueden acercarse más. Así, la estabilidad de los complejos debiera aumentar con la carga del ion metálico, aunque esta dependencia varía con el tamaño del ion, es decir, un catión muy pequeño dotado de dos caras puede formar complejos de estabilidad comparable a la de los complejos de cationes más grandes de mayor carga. A pesar de ello, la relación carga/radio juega un papel más importante que la carga por sí misma o el radio, ya que se ha encontrado que mientras mayor sea la relación carga/radio, mayor será la estabilidad del complejo formado.⁹⁷

2.2. Medidas de *emf* (H)

Cuando se quieren determinar constantes de estabilidad de las especies formadas en un sistema como [5], con una buena exactitud y sin necesidad de realizar suposiciones previas, se debe recurrir a la medida de la concentración en equilibrio de los iones H^+ , h , por medio de medidas de fuerzas electromotrices, *emf*(H).⁹⁸

Los métodos ópticos, calorimétricos y espectroscópicos son métodos de *huellas*, donde se miden propiedades que involucran factores intensivos de todas las especies en disolución. Sirven para complementar hallazgos previos utilizando medidas de *emf*, donde se mide la concentración de por lo menos uno de los reactivos involucrados.⁹⁹

La concentración de protones en equilibrio, h se determina empleando la pila [9], donde REF = KCl 3.0 M / KCl 3.0 M, AgCl, Ag/Pt es la semipila de referencia;



[9]

S representa a la disolución problema en equilibrio y EV, un electrodo de vidrio reversible a H^+ .

El potencial E (mV) de la pila anterior viene dado a 25 °C por la ecuación [10], en

$$E = E_0 + J h + 59.16 \log h \quad [10]$$

la que E_0 es su potencial normal y J una constante que da cuenta del potencial de difusión en la unión líquida //.⁹³

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Estudiar la formación de complejos ternarios formados entre el sistema $H^+ - V(III) - 8\text{-hidroxiquinolina}$ con los aminoácidos ácido aspártico, ácido glutámico, histidina y cisteína, en KCl 3.0 M a 25 °C, empleando medidas de $emf(H)$.

3.2. Objetivos específicos

- Determinar las constantes de acidez de los ligandos: 8-hidroxiquinolina, ácido aspártico, ácido glutámico, histidina y cisteína 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)-8-hidroxiquinolina con los ligandos aminoácidos ácido aspártico, ácido glutámico, histidina y cisteína, empleando medidas de $emf(H)$ y utilizando KCl 3.0 M como medio iónico a una temperatura de 25 °C.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos, disoluciones e instrumentos de medida

4.1.1. Reactivos

- Cloruro de vanadio (III) VCl_3 (Merck p.a.)
- Cloruro de potasio, KCl
- Ampollas de HCl y KOH 0.1000 M
- Nitrógeno N_2 GIV libre de CO_2
- Hidrógeno H_2 AGA
- Agua tridestilada
- Acido aspártico, ácido glutámico, histidina y cisteína
- Fenolftaleína

4.1.2. Disoluciones

{mi} ≡ disolución de medio iónico 3.0 M. Se preparó por pesada de KCl seco, disolución y aforo en atmósfera de N_2 .

{H} ≡ se preparó empleando una ampolla de 100.0 mM Fixanal Merck p.a, añadiendo KCl seco y aforo bajo atmósfera de N_2 para luego ser normalizada con base, usando fenolftaleína como indicador.

{OH} ≡ se preparó empleando una ampolla de 100.0 mM Fixanal Merck p.a, añadiendo KCl seco y aforo bajo una atmósfera de N_2 para luego ser normalizada frente a ftalato ácido de potasio ($KHC_8H_4O_4$), usando fenolftaleína como indicador.

{ VCl_3 } \equiv se preparará una solución estándar de VCl_3 a una concentración de 23.5 mM. Para prevenir la hidrólisis, se añadió HCl 200.0 mM y se mantuvo en atmósfera de H_2 en presencia de una malla de Pt-platinada, para evitar la oxidación de la solución de VCl_3 , V(III) a V(IV).⁵⁹

Los aminoácidos se emplearon utilizando alícuotas de una disolución madre. La disolución madre se preparó por pesada directa del producto comercial.

4.1.3. Instrumentos de medida

- ✓ Termostato RMG Lauda Brinkman
- ✓ pH metro Thermo Orion 520A+
- ✓ Electrodo de vidrio con referencia interna
- ✓ Vaso de titulación Metrohm con tapa de 5 bocas y chaqueta termostatizable
- ✓ Agitador magnético Velp
- ✓ Material de vidrio clase A
- ✓ Balanza analítica Mettler Scharau
- ✓ Malla de Pt – platinada

El vaso de reacción de paredes dobles es de vidrio pyrex 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 10**.⁵⁹

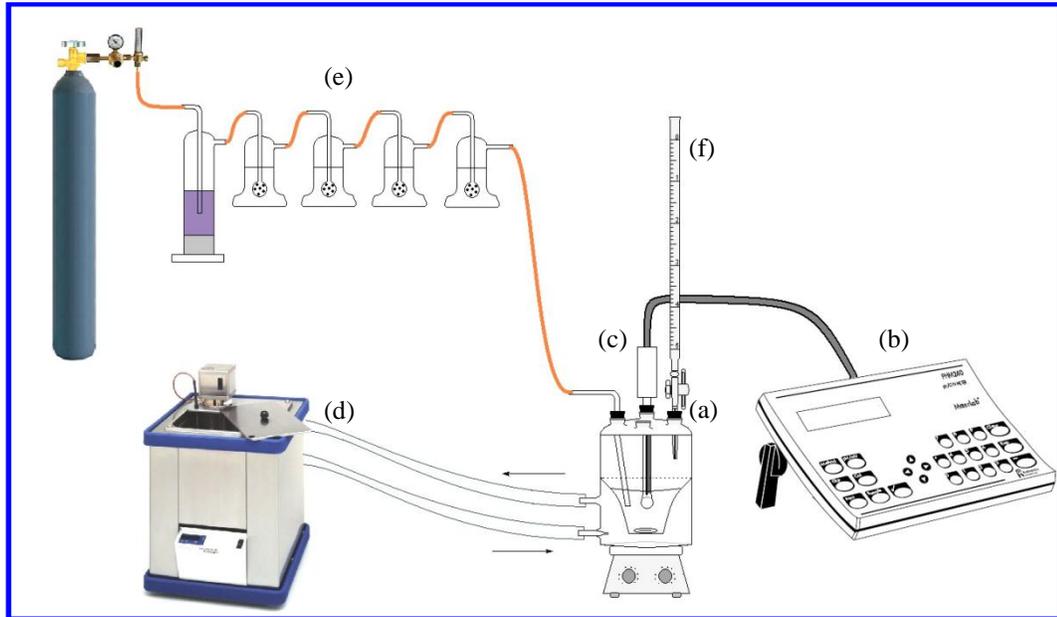


Figura 10. Esquema del sistema de medidas de $emf(H)$. (a) vaso de reacción (100 mL) Metrohm EA 876-20, (b) pH-metro, (c) pila [9], (d) termostato de agua, (e) frascos lavadores, paso de gas N_2 , (f) bureta.⁵⁹

4.2. 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 , burbujando el gas a través de una serie de frascos lavadores que contenían disoluciones de V(II) en medio ácido y en presencia de Zn(Hg), HCl 0.1 M, KOH 0.1 M y KCl 3.0 M, con el fin de eliminar O_2 , impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico, respectivamente. Tanto el equipo, como el operador se mantuvieron en un ambiente termostatzado a 25.0 (1) °C.

Se realizaron varios experimentos, cada uno de los cuales comprendió dos etapas. La *etapa 1*, consistió en una titulación ácido-base fuerte, que permitió determinar los parámetros E_o y J de la pila. Para el estudio del sistema H^+ - ligando, una vez finalizada la *etapa 1* se procedió con la *etapa 2* añadiendo una alícuota de disolución madre del ligando y se valoró la disolución resultante con adiciones sucesivas de la disolución de $\{OH\}$. Para el estudio del sistema H^+ -V(III)- 8-hidroxiquinolina-ligando, después de culminar la *etapa 1*, igualmente en la *etapa 2*, se añadió un volumen de V(III), de 8-hidroxiquinolina y del ligando, de tal manera de tener distintas relaciones molares R de V(III)- 8-hidroxiquinolina -ligando, $R = 1:1:1$, $1:2:1$ y $1:1:2$, seguidamente se agregó desde una bureta porciones de la disolución $\{OH\}$ con la finalidad de determinar la estequiometría (p , q , r) y las constantes de estabilidad β_{pqr} de las especies formadas.⁵⁹

4.3. Tratamiento 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) fueron tratados utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.⁹⁴

Para la *etapa 1* se minimizó la función [11] para obtener así los valores definitivos de E_o y J de la pila [9].

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad [11]$$

Los datos de la *a etapa 2* fueron analizados mediante el programa LETAGROP,⁹⁴ minimizando la función [12] 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.

$$U_2 = \sum (Z_B - Z_B^*)^2 \quad U_3 = \sum (Z_C - Z_C^*)^2 \quad [12]$$

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

Puesto que la suma de mínimos cuadrados [12] se puede considerar una función [13] de las constantes de estabilidad β_{pqr} y de los posibles errores

$$U = U ((\beta_{pqr})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [13]$$

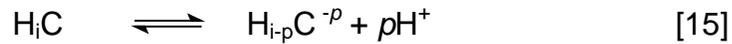
sistemáticos cometidos en la determinación de los parámetros E_0 y J de la ecuación [10] o bien, en las concentraciones totales \mathbf{H} , \mathbf{B} y \mathbf{C} de los reactivos involucrados, variando sistemáticamente la combinación de nk especies y nks errores, se podría encontrar el modelo $(p, q, r, \beta_{pqr})_{nk}$ que en el último término, incluya todas las especies razonablemente posibles, hasta alcanzar un mínimo para [13] o bien, para la desviación típica o estándar [14], siendo n el número de puntos experimentales.

$$\sigma(Z) = \sqrt{\frac{U}{n-nk}} \quad [14]$$

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Sistemas H⁺-ligandos (8-hidroxiquinolina, ácido aspártico, ácido glutámico, cisteína e histidina)

Las constantes de acidez de los ligandos se estudiaron según el siguiente equilibrio [15], donde $i = 1$ para la 8-hidroxiquinolina; $i = 1$ para la histidina e $i = 2$ para la cisteína y los ácidos aspártico y glutámico.



Los datos fueron analizados mediante el programa de mínimos cuadrados LETAGROP⁹³, minimizando la función $Z_c(pH)$, el número medio de protones disociados por mol de ligando en función del pH . Las **figuras [11-15]** muestran los resultados obtenidos para la 8-hidroxiquinolina, el ácido aspártico, el ácido glutámico, la histidina y la cisteína. Los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo fue construida suponiendo el modelo de especies y las constantes dadas en la **tabla 11**.

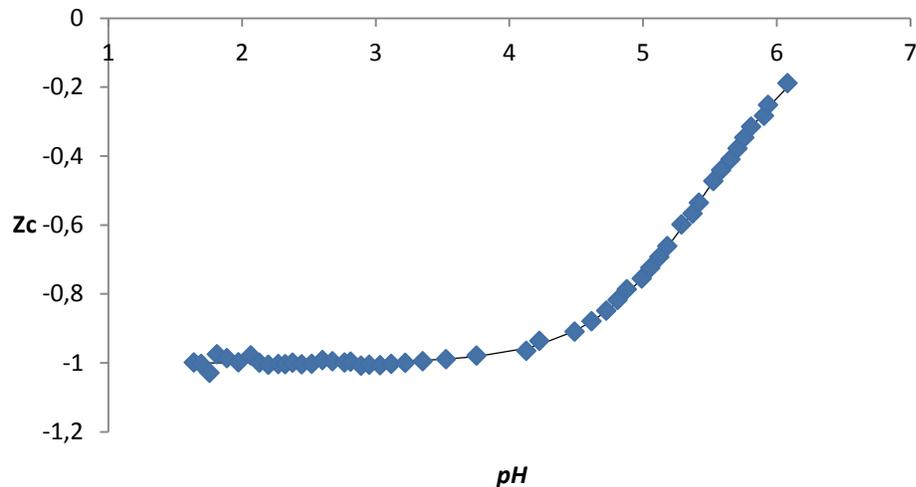


Figura 11. Gráfico de $Z_c(pH)$ del sistema H⁺- 8-hidroxiquinolina (KCl 3.0 M a 25°C).

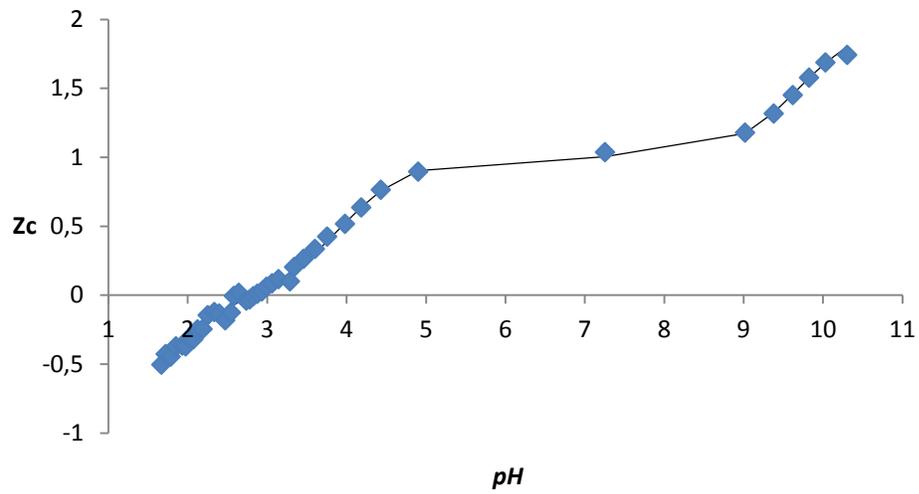


Figura 12. Gráfico de $Z_c(pH)$ del sistema H^+ - ácido aspártico (KCl 3.0 M a 25°C).

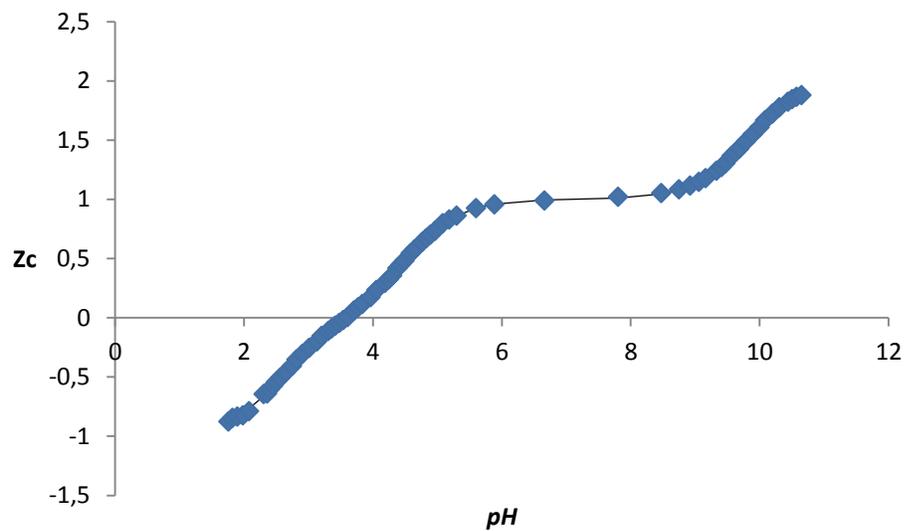


Figura 13. Gráfico de $Z_c(pH)$ del sistema H^+ - ácido glutámico (KCl 3.0 M a 25°C).

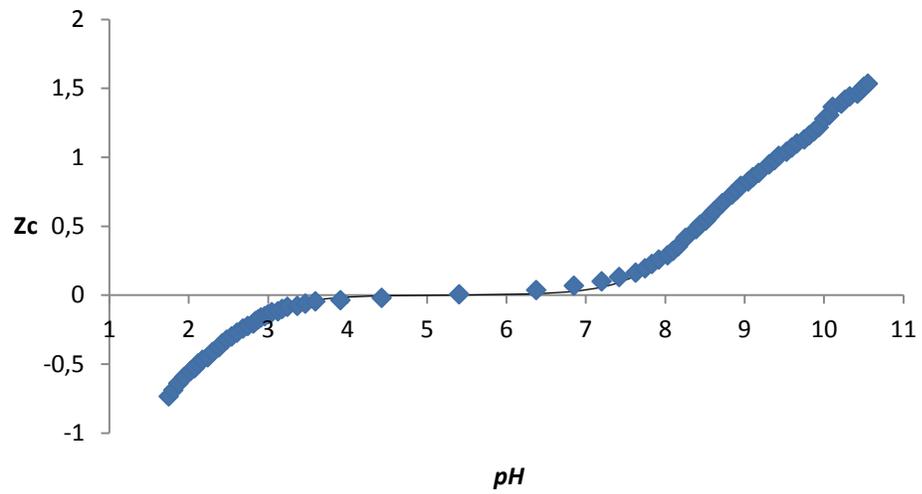


Figura 14. Gráfico de $Z_c(pH)$ del sistema H^+ - cisteína (KCl 3.0 M a 25°C).

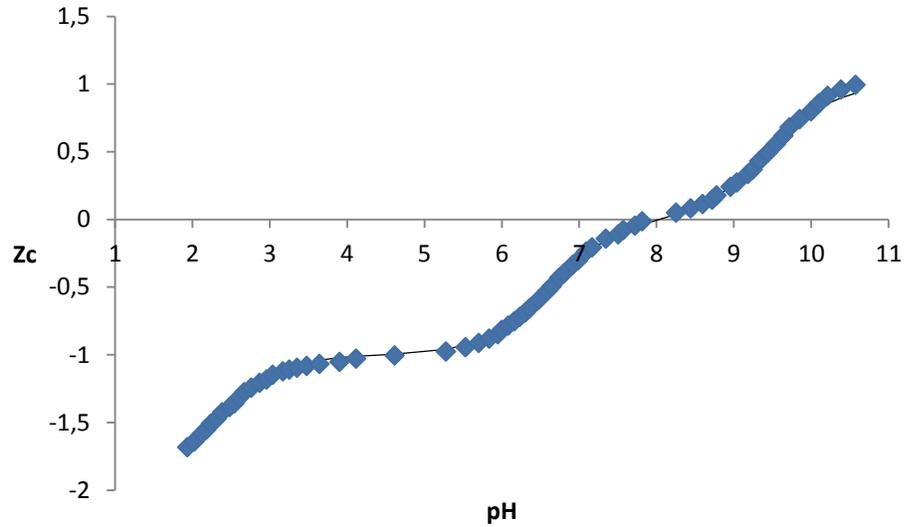


Figura 15. Gráfico de $Z_c(pH)$ del sistema H^+ - histidina (KCl 3.0 M a 25°C).

Tabla 11. Constantes de acidez en términos de $\log \beta_{p,r}$ y pK_a obtenidas en este trabajo para los sistemas H^+ -ligandos (histidina, cisteína, ácido aspártico, ácido glutámico y la 8-hidroxiquinolina) en KCl 3.0 M a 25°C.

Equilibrio	8-hidroxiquinolina $\log \beta_{pr}$	ácido aspártico $\log \beta_{pr}$	ácido glutámico $\log \beta_{pr}$	cisteína $\log \beta_{pr}$	histidina $\log \beta_{pr}$
$H_2C + H^+ \rightleftharpoons [H_3C]^+$		1.68(4)	2.603(8)	2.14(2)	
$H_2C \rightleftharpoons [HC]^- + H^+$		-3.94(4)	-4.510(6)	-8.42(2)	
$H_2C \rightleftharpoons C^{2-} + 2H^+$		-13.63(8)	-14.309(9)	-18.87(2)	
$HC + H^+ \rightleftharpoons [H_2C]^+$					6.63(1)
$HC + 2H^+ \rightleftharpoons [H_3C]^{2+} + H^+$					8.90(2)
$HC \rightleftharpoons C^- + H^+$					-9.44(2)
$HC + H^+ \rightleftharpoons [H_2C]^+$	5.479(8)				
Dispersión $\sigma(Z)$	0.008	0.037	0.008	0.019	0.015
pK_i					
pK_{a1}	5.479(8)	1.68(4)	2.603(8)	2.14(2)	2.27(2)
pK_{a2}		3.94(4)	4.510(6)	8.42(2)	6.63(1)
pK_{a3}		9.69(4)	9.799(9)	10.45(2)	9.44(2)

A partir de los valores de las constantes ácidas fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de cada uno de los ligandos, figuras [16-20].

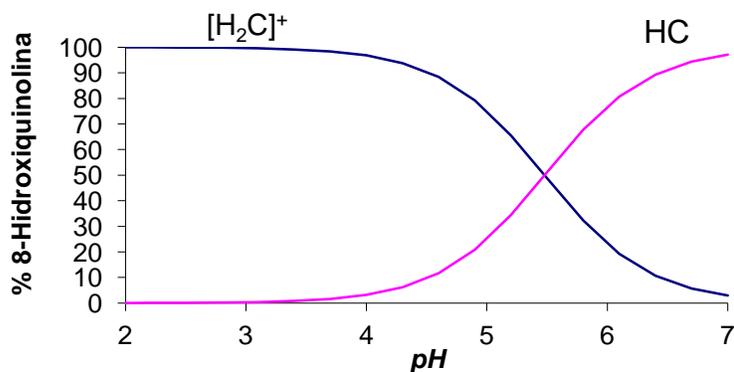


Figura 16. Diagrama de distribución de especies para el sistema H^+ - 8-hidroxiquinolina (KCl 3.0 M a 25°C).

De la figura anterior se observa que el cruce de las curvas corresponde al pK_a (5.479). A pH más ácido la especie $[H_2C]^+$ predomina y a $pH \sim 4$ pierde un protón para formar la especie neutra HC.

A modo comparativo la **tabla 12** muestra los valores de pK_a reportado en la bibliografía y el obtenido en este trabajo, para el sistema H^+ -8-hidroxiquinolina.

Tabla 12. Comparación de la constante de acidez de la 8-hidroxiquinolina en términos de pK_a reportada en la bibliografía y la obtenida en este trabajo en KCl 3.0 M / 25°C.

pK_{a1}	Ref.
5.48(2)	46
5.479(8)	Este trabajo

Se observa gran similitud entre los valores reportados.

La **figura 17** muestra el correspondiente diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -ácido aspártico.

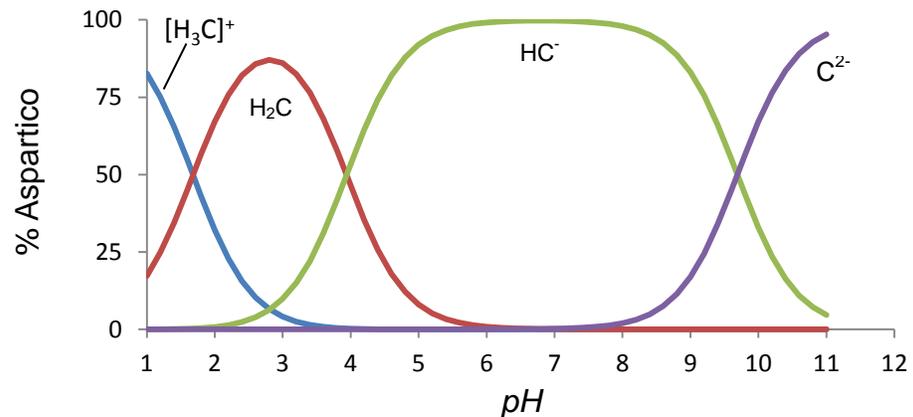


Figura 17. Diagrama de distribución de especies para el sistema H^+ - ácido aspártico (KCl 3.0 M a 25°C).

De la figura anterior se deduce que la primera intersección observada a pH muy ácido corresponde a la pérdida de un protón de la especie $[H_3C]^+$ para formar la especie neutra H_2C que es muy abundante en esta zona ($1 \leq pH \leq 5$). En el intervalo ($4 \leq pH \leq 10$) está presente la especie más abundante HC^- , que es capaz de perder el último protón para formar el ion C^{2-} .

A modo comparativo la **tabla 13** muestra los valores de pK_a reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo, para el sistema H^+ -ácido aspártico, obtenido en las mismas condiciones, KCl 3.0 M, 25 °C.

Tabla 13. Comparación de las constantes de acidez del sistema H^+ -ácido aspártico, en términos de pK_a reportadas en la bibliografía y las obtenidas en este trabajo, por medio de medidas de $emf(H)$ en KCl 3.0 M, 25 °C.

pK_{a1} $H_3C^+-H_2C$	pK_{a2} H_2C-HC^-	pK_{a3} $HC^- -C^{2-}$	Ref.
2.28(1)	4.99(1)	10.01(1)	70a
2.17(2)	3.90(1)	9.90(3)	70b
2.09(3)	3.86(3)	9.71(3)	70c
2.60(4)	4.08(2)	9.78(3)	59
1.68(4)	3.94(4)	9.69(4)	Este trabajo

Se observan pequeñas diferencias entre los valores reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo.

La **figura 18** muestra el correspondiente diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -ácido glutámico.

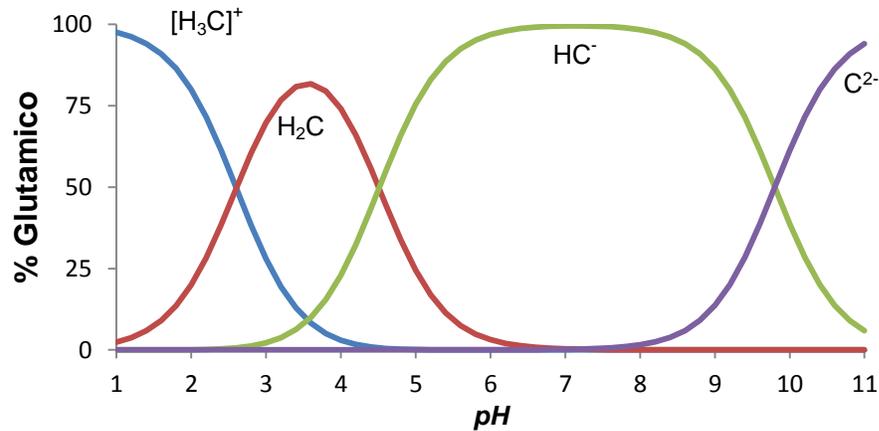


Figura 18. Diagrama de distribución de especies para el sistema H^+ -ácido glutámico (KCl 3.0 M a $25^\circ C$).

De la **figura 18** se observa que la especie $[H_3C]^+$ es muy abundante en el intervalo zona ($1 \leq pH \leq 3$), ésta pierde un protón para formar la especie neutra H_2C que es muy abundante en esta zona ($2 \leq pH \leq 5$). En el intervalo ($4 \leq pH \leq 10$) similarmente al sistema H^+ -ácido aspártico, predomina la especie más abundante HC^- , que es capaz de perder el último protón para formar el ion C^{2-} a pH muy alcalino.

A modo comparativo la **tabla 14** muestra los valores de pK_a reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo, para el sistema H^+ -ácido glutámico, obtenido en las mismas condiciones, KCl 3.0 M, $25^\circ C$.

Tabla 14. Comparación de las constantes de acidez del sistema H^+ -ácido glutámico, en términos de pK_a reportadas en la bibliografía y las obtenidas en este trabajo, por medio de medidas de $emf(H)$ en KCl 3.0 M.

Medio	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
KCl 3.0 / 20 °C	2.72(4)	4.58(2)	9.65(3)	59
KCl 3.0 / 20 °C	2.59(1)	4.49(2)	9.75(3)	75
KCl 3.0 / 25 °C	2.603(8)	4.510(6)	9.799(9)	Este trabajo

Se observan pequeñas diferencias entre los valores reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo.

En la **figura 19** se muestra el diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -cisteína.

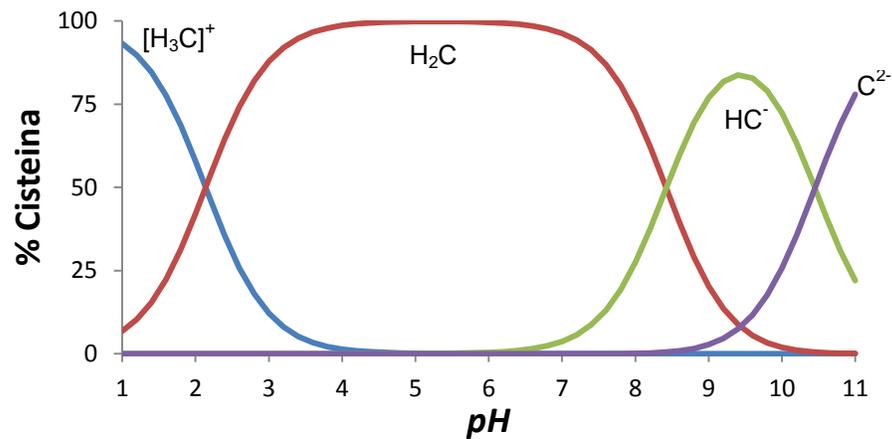


Figura 19. Diagrama de distribución de especies para el sistema H^+ -cisteína (KCl 3.0 M a 25°C).

De la figura anterior se observa, similitud a los casos anteriores, donde la especie $[\text{H}_3\text{C}]^+$ es muy abundante en el intervalo zona ($1 \leq \text{pH} \leq 3$), ésta pierde un protón para formar la especie neutra H_2C que es la más abundante en el intervalo ($2 \leq$

$pH \leq 9$). En la zona más alcalina y en el intervalo ($8 \leq pH \leq 11$) está presente el ion HC^- , que es capaz de perder el último protón para formar el ion C^{2-} .

A modo comparativo la **tabla 15** muestra los valores de pK_a reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo, para el sistema H^+ -cisteína, obtenidos en las mismas condiciones, KCl 3.0 M, 25 °C.

Tabla 15. Comparación de las constantes de acidez del sistema H^+ -cisteína, en términos de pK_a reportadas en la bibliografía y las obtenidas en este trabajo, por medio de medidas de $emf(H)$ en KCl 3.0 M a 25 °C.

pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
2.21	8.51	10.50	83
2.22(2)	8.49(2)	10.54(2)	84
2.20(2)	8.47(4)	10.43(9)	85
2.56(4)	8,22(3)	9.72(4)	59
2.14(2)	8.42(2)	10.45(2)	Este trabajo

Algunas referencias no reportan los errores ()

Los valores reportados son similares entre sí.

Finalmente la **figura 20**, muestra el correspondiente diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -histidina.

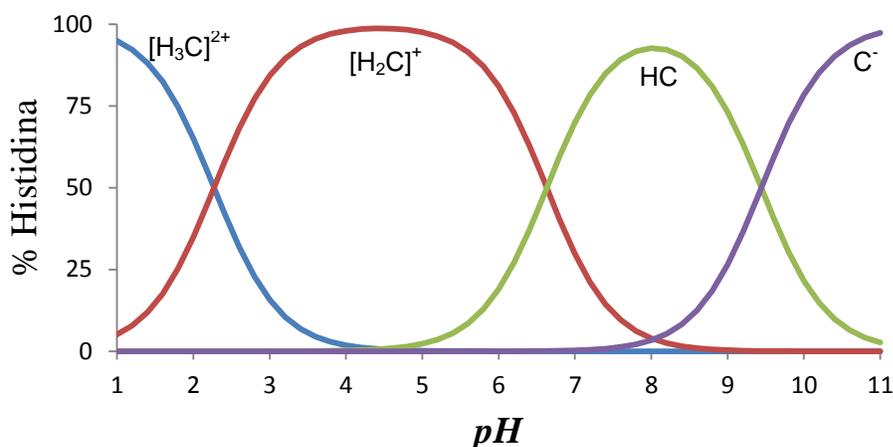


Figura 20. Diagrama de distribución de especies para el sistema H^+ - histidina (KCl 3.0 M a $25^\circ C$).

De la anterior se observa similarmente a los casos anteriores, que la especie $[H_3C]^{2+}$ es muy abundante en el intervalo zona ($1 \leq pH \leq 3$), ésta pierde un protón para formar la especie $[H_2C]^+$ que predomina en el intervalo ($2 \leq pH \leq 7$). En la zona más alcalina en el intervalo ($6 \leq pH \leq 11$) está presente la especie neutra HC, que es capaz de perder el último protón para formar el ion C^{2-} a pH muy alcalino.

A modo comparativo la **tabla 16** muestra los valores de pK_a reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo, para el sistema H^+ -histidina, obtenidos en las mismas condiciones, KCl 3.0 M, $25^\circ C$.

Tabla 16. Constantes de acidez del sistema H^+ -histidina, en términos de pK_a reportadas en la bibliografía y las obtenidas en este trabajo, por medio de medidas de $emf(H)$ en KCl 3.0 M a $25^\circ C$.

pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
2.65(8)	6.67(4)	9.40(5)	59
2.59	4.49	9.75(3)	75
2.27(2)	6.63(1)	9.44(2)	Este trabajo

Algunos trabajos no reportan los errores ()

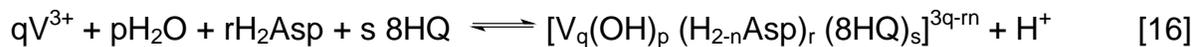
Se observan pequeñas diferencias entre los valores reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo.

5.2. Sistemas H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-ligandos (ácido aspártico, ácido glutámico, cisteína e histidina)

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en el estudio del sistema ternario H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-ligandos mediante medidas potenciométricas, a $25^\circ C$ y en medio iónico de KCl 3.0 M. En todos los casos los datos fueron analizados empleando el programa LETAGROP,⁹⁶ minimizando la función $Z_B(pH)$. Las relaciones R , empleadas en cada caso fueron 1:1:1; 1:2:1 y la 1:1:2.

5.2.1. Sistema H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-ácido aspártico

En el estudio de formación de los complejos ternarios del sistema H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-ácido aspártico, solo abarco el intervalo $1 < pH < 3$, ya que a partir de $pH > 3$ se observó la presencia de precipitado y la inestabilidad de los potenciales medidos. Fue empleado el nivel de reacciones [16] para el análisis de los datos.



donde 8HQ = 8-hidroxiquinolina

En la **figura 21** se muestra la función $Z_B(pH)$ a diferentes relaciones metal-8-hidroxiquinolina-ligando del sistema ternario H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-ácido aspártico. El modelo que mejor ajusto a los datos experimentales fueron las especies: $[V(8HQ)(H_2Asp)]^{2+}$ y $V(8HQ)(Asp)$. La **tabla 17**, reúne las constantes de formación de éstos complejos.

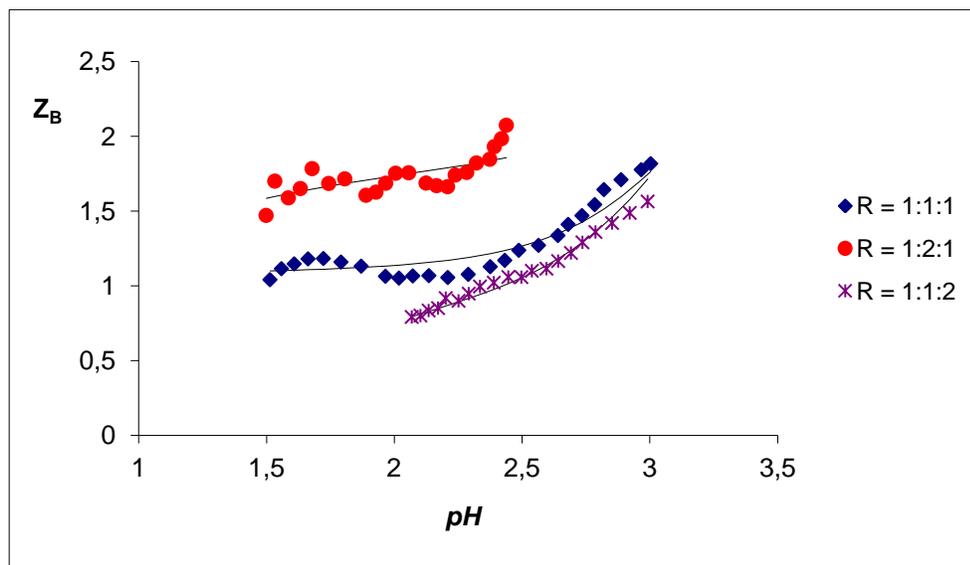


Figura 21. Función $Z_B(pH)$ del sistema ternario H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-ácido aspártico (KCl 3.0 M, 25 °C)

En la figura anterior los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo fue construida considerando el modelo de especies y sus correspondientes constantes de formación. Se observa que no hay muy buen ajuste de los datos con el modelo para las relaciones $R = 1:1:1$ y $1:2:1$, mientras que para $R = 1:1:2$ (exceso de ligando coordinante), hay buen ajuste de los datos con el modelo propuesto.

Tabla 17. Constantes de equilibrio del sistema ternario H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-ácido aspártico en KCl 3.0 M y 25°C.

Equilibrio	$\log \beta_{pqr}$
$V^{3+} + H_8HQ + H_2Asp \rightleftharpoons [V(8HQ)(H_2Asp)]^{2+} + H^+$	16.34(5)
$V^{3+} + H_8HQ + H_2Asp \rightleftharpoons V(8HQ)(Asp) + 3H^+$	10.0(1)
Dispersión $\sigma(Z_B)$	0.075

A partir de las constantes dadas en la tabla anterior fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema, **figuras 22, 23 y 24**, los cuales fueron construidos con una concentración de metal **B** = 2 mM.

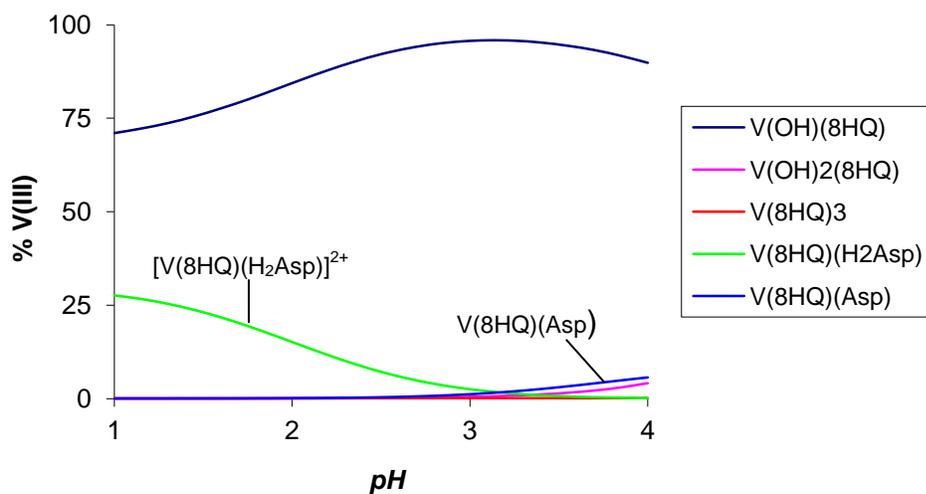


Figura 22. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-ácido aspártico para **B** = 2mM y **R** = (1:1:1).

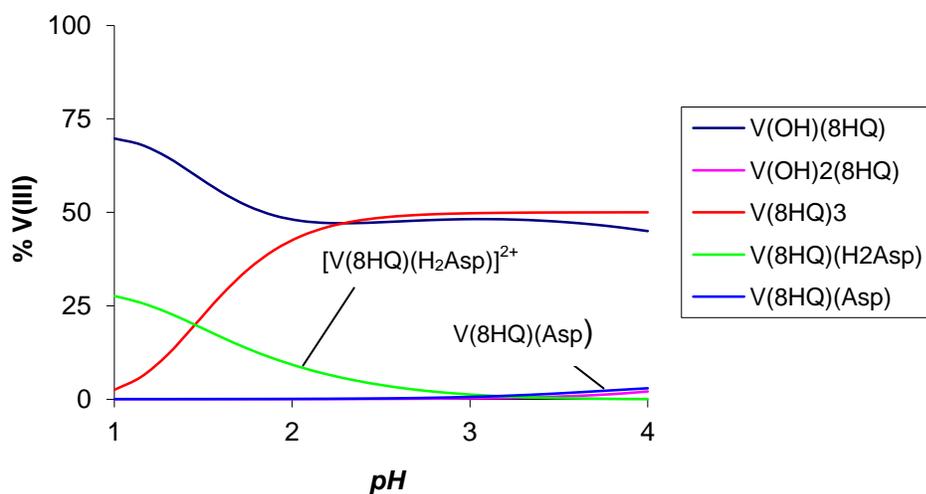


Figura 23. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-ácido aspártico para $B = 2mM$ y $R = (1:2:1)$.

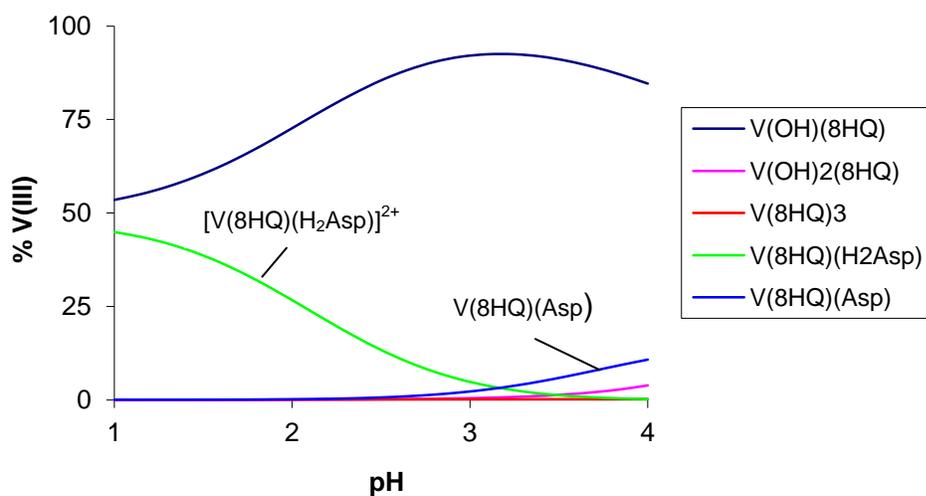


Figura 24. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-ácido aspártico para $B = 2mM$ y $R = (1:1:2)$.

De las figuras anteriores se puede observar la presencia de los dos complejos ternarios y además tres complejos del sistema H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina. El complejo $[V(8HQ)(H_2Asp)]^{2+}$, se encuentra en mayor proporción en el rango $1 < pH < 3$, mientras .que el complejo $V(8HQ)(Asp)$ es menos abundante. En cuanto a la presencia de los complejos binarios $[V(OH)(8HQ)]^+$, $V(OH)_2(8HQ)$ y $V(8HQ)_3$ presentes en todas las relaciones empleadas, estos parecieran competir con la formación de los complejos ternarios.

5.2.2. Sistema H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-ácido glutámico

Similarmente al caso anterior, los datos experimentales de este sistema H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-ácido glutámico, fueron analizados mediante el programa LETAGROP, minimizando la función $Z_B(pH)$ y el nivel de reacciones [16]. Solo se utilizó el intervalo $1 < pH < 3$, ya que a partir de $pH > 3$ se observó la presencia de precipitado y la inestabilidad de los potenciales medidos.

El modelo que mejor ajusto a los datos experimentales fueron las especies: $[V(8HQ)(HGlu)]^+$, $V(8HQ)(Glu)$ y la hidroxoespecie $[V(OH)(8HQ)(Glu)]^-$. La **tabla 18** presenta las constantes de formación de este sistema.

En la **figura 25** se muestra función $Z_B(pH)$ del sistema ternario H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-ácido glutámico (KCl 3.0 M, 25 °C)

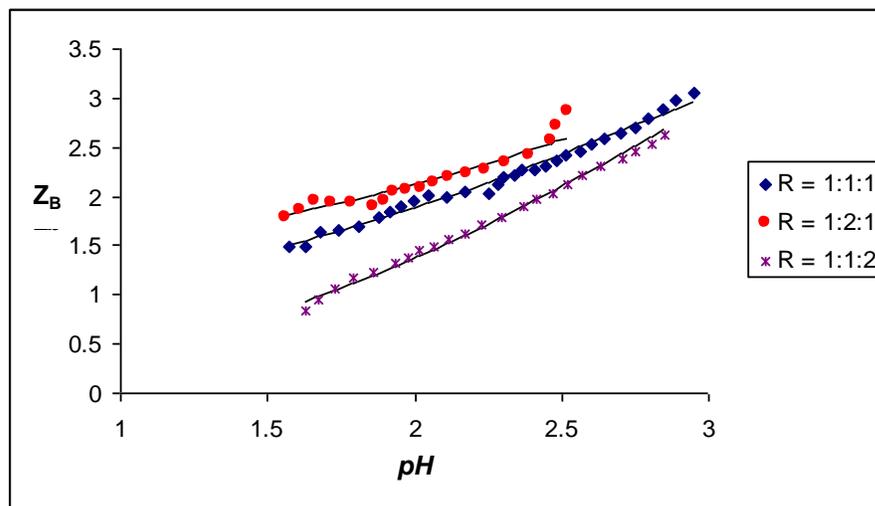


Figura 25. Función $Z_B(pH)$ del sistema ternario H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-ácido glutámico (KCl 3.0 M, 25 °C)

Los puntos representan los valores experimentales y las líneas de trazo continuo representan el valor teórico considerando los valores de las constantes de equilibrio resumidas en la **tabla 18**. Se observa un buen ajuste para $R = 1:1:1$ y $1:1:2$.

Tabla 18. Constantes de equilibrio del sistema ternario H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-ácido glutámico en KCl 3.0 M y 25°C.

Reacción	$\log \beta_{pqr}$
$V^{3+} + H_8HQ + H_2Glu \rightleftharpoons [V(8HQ)(HGlu)]^+ + 2H^+$	12.71(5)
$V^{3+} + H_8HQ + H_2Glu \rightleftharpoons V(8HQ)(Glu) + 3H^+$	10.30(5)
$V^{3+} + H_8HQ + H_2Glu \rightleftharpoons [V(OH)(8HQ)(Glu)]^- + 4H^+$	7.29(5)
Dispersión $\sigma(Z_B)$	0.058

A partir de las constantes dadas en la tabla anterior fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema, **figuras 26, 27 y 28**, los cuales fueron construidos con una concentración de metal **B** = 2 mM y las relaciones **R** empleadas.

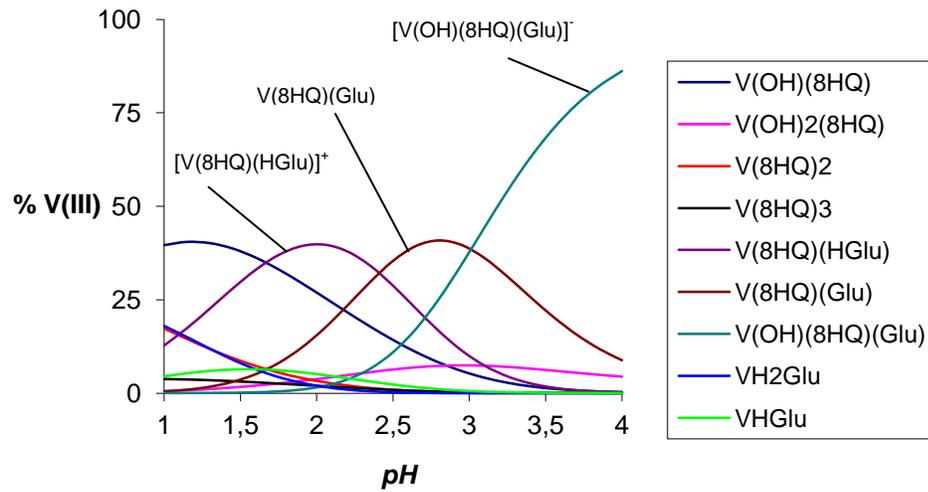


Figura 26. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-ácido glutámico para **B** = 2mM y **R** = (1:1:1)

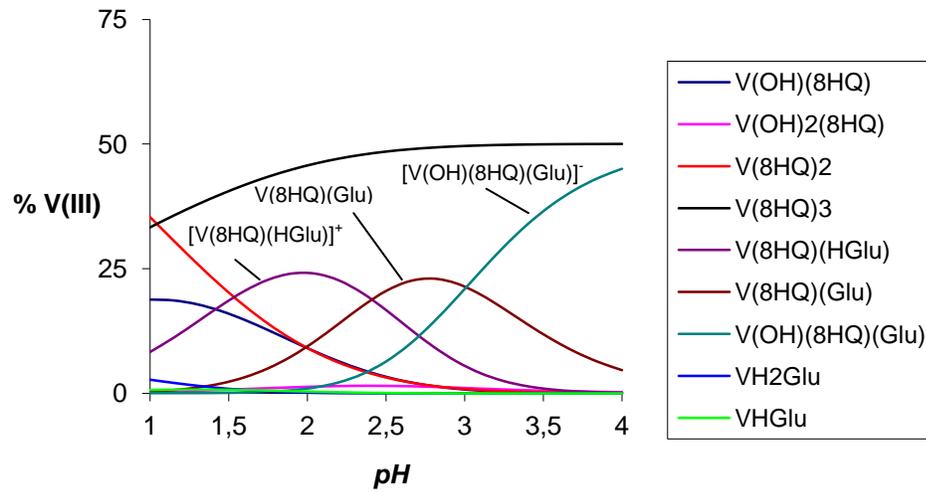


Figura 27. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-ácido glutámico para $B = 2\text{mM}$ y $R = (1:2:1)$.

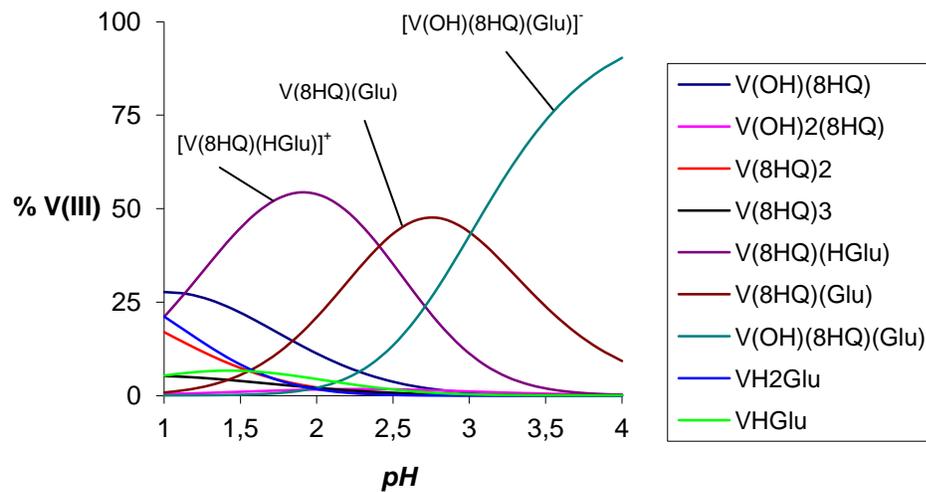


Figura 28. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-ácido glutámico para $B = 2\text{mM}$ y $R = (1:1:2)$.

De las figuras anteriores se puede observar la presencia de los complejos ternarios encontrados y además las especies de los sistemas binarios H^+ -V(III)-ácido glutámico y H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina. El complejo $[V(8HQ)(HGlu)]^+$, es el más abundante en el intervalo $1 < pH < 2.5$. El complejo $V(8HQ)(Glu)$, se encuentra en menor proporción, mientras que el complejo $[V(OH)(8HQ)(Glu)]^-$, abunda a $pH > 4$. Se observa una competencia en la formación de las especies del sistema ternario con la indiscutible presencia de las especies de los sistemas binarios.

5.2.3. Sistema H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-cisteína

Los datos experimentales de este sistema H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-cisteína, fueron analizados mediante el programa LETAGROP, minimizando la función $Z_B(pH)$. Solo se utilizó el intervalo $1 < pH < 2.8$, ya que a partir de $pH > 3$ se observó la presencia de precipitado y la inestabilidad de los potenciales medidos.

El modelo que mejor ajusto a los datos experimentales fue el de las especies: $[V(8HQ)(H_2Cis)]^{2+}$, $[V(8HQ)(HCis)]^+$, $V(8HQ)(Cis)$ y $[V(OH)(8HQ)(Cis)]^-$. La **tabla 19** presenta las constantes de formación de este sistema

En la **figura 29** se muestra función $Z_B(pH)$ del sistema ternario H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-cisteína (KCl 3.0 M, 25 °C). Los puntos representan los datos experimentales y las curvas de trazo continuo el modelo de especies dado en la **tabla 19**, para las relaciones **R** empleadas.

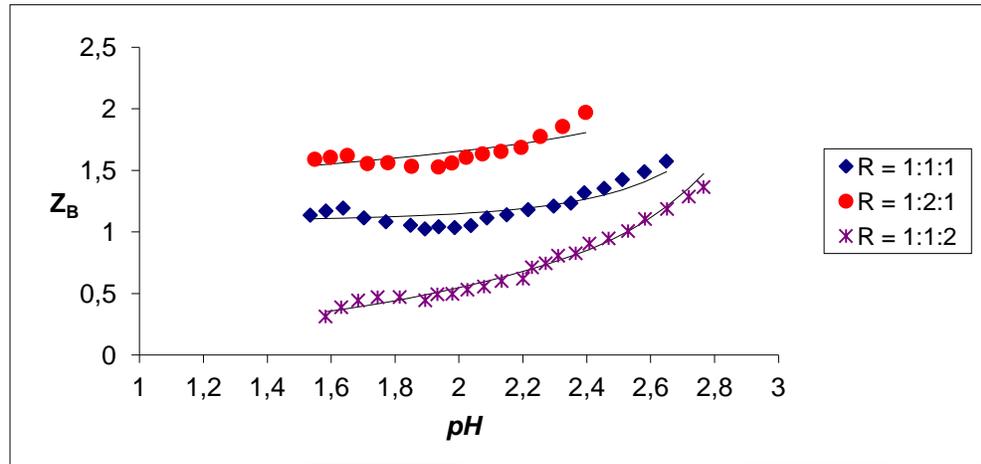


Figura 29. Función $Z_B(pH)$ del sistema ternario H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-cisteína (KCl 3.0 M, 25 °C).

Tabla 19. Constantes de equilibrio del sistema ternario H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-cisteína en KCl 3,0 M y 25°C.

Equilibrios	$\log \beta_{pqr}$
$V^{3+} + H_8HQ + H_2Cis \rightleftharpoons [V(8HQ)(H_2Cis)]^{2+} + H^+$	16.32(7)
$V^{3+} + H_8HQ + H_2Cis \rightleftharpoons [V(8HQ)(HCis)]^+ + 2H^+$	12.4 max 12.8
$V^{3+} + H_8HQ + H_2Cis \rightleftharpoons V(8HQ)(Cis) + 3H^+$	10.1(2)
$V^{3+} + H_8HQ + H_2Cis \rightleftharpoons [V(OH)(8HQ)(Cis)]^- + 4H^+$	7.2(2)
Dispersión (σ)	0.061

A partir de las constantes dadas en la tabla anterior fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema, **figuras 30, 31 y 32**, los cuales fueron construidos con una concentración de metal $B = 2$ mM y las relaciones R empleadas.

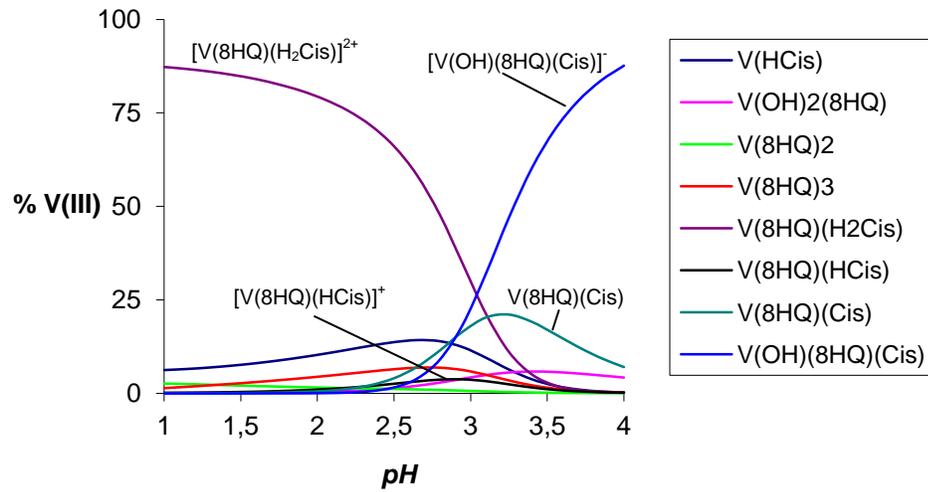


Figura 30. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-V(III)-8$ -hidroxiquinolina-cisteína para $B = 2\text{mM}$ y $R = (1:1:1)$.

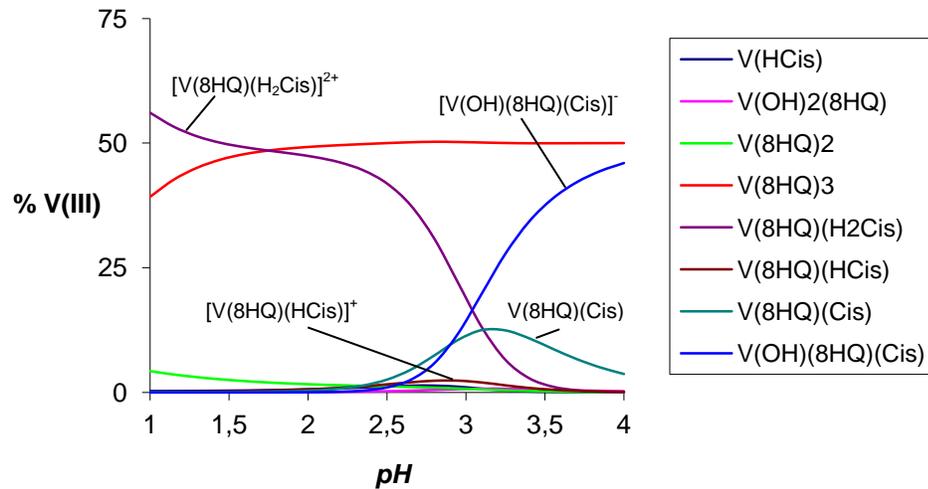


Figura 31. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-V(III)-8$ -hidroxiquinolina-cisteína para $B = 2\text{mM}$ y $R = (1:2:1)$.

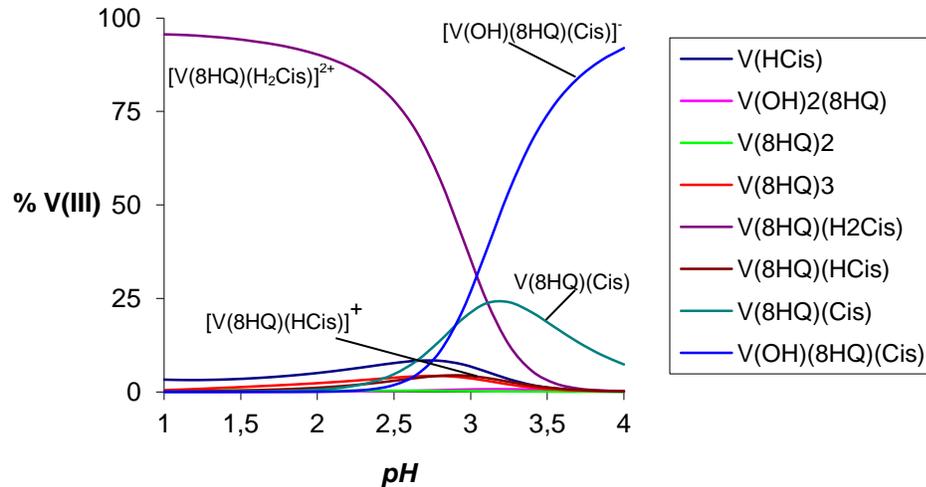


Figura 32. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina- cisteína para $B = 2mM$ y $R = (1:1:2)$

De las figuras anteriores se puede observar la presencia de los complejos ternarios encontrados y además las especies de los sistemas binarios H^+ -V(III)-cisteína y H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina. El complejo $[V(8HQ)(H_2Cis)]^{2+}$ es el más abundante, por otro lado no es muy abundante el complejo $[V(8HQ)(HCis)]^+$. El complejo $V(8HQ)(cis)$, se encuentra en el intervalo $2 < pH < 4$, mientras que el complejo $[V(OH)(8HQ)(Cis)]^-$, abunda a $pH > 4$. La presencia de especies de los sistemas binarios, compiten considerablemente en la formación de los complejos en el sistema ternario.

5.2.4. Sistema H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-histidina

Los datos experimentales de este sistema H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-histidina, fueron analizados mediante el programa LETAGROP, minimizando la función $Z_B(pH)$.

Solo se utilizó el intervalo $1 < pH < 3$, debido a la presencia de precipitado y la inestabilidad de los potenciales medidos.

El modelo que mejor ajusto fue el de los complejos $[V(H8HQ)(HHis)]^{3+}$ y $[V(8HQ)(His)]^+$. La **tabla 20** presenta las constantes de formación de este sistema.

En la **figura 29** se muestra función $Z_B(pH)$ del sistema ternario H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-cisteína (KCl 3.0 M, 25 °C). Los puntos representan los datos experimentales y las curvas de trazo continuo el modelo de especies dado en la **tabla 20**, para las relaciones R empleadas.

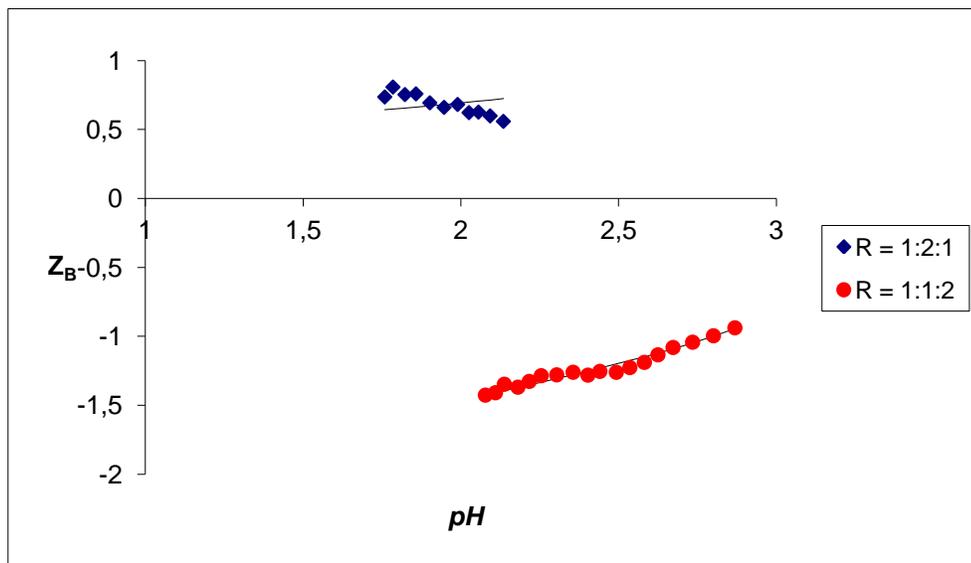


Figura 33. Función $Z_B(pH)$ del sistema ternario H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-histidina (KCl 3.0 M, 25 °C).

Similarmente a los casos anteriores los puntos representan los valores experimentales y las líneas de trazo continuo representan el valor teórico considerando los valores de las constantes de equilibrio resumidas en la **tabla 20**. Este sistema presenta un comportamiento peculiar, bastante diferente a los otros sistemas estudiados.

Tabla 20. Constantes de equilibrio del sistema ternario H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-histidina en KCl 3,0 M y 25°C.

Reacción	$\log \beta_{pqr}$ Z_B
$V^{3+} + H8HQ + HHis \rightleftharpoons [V(H8HQ)(HHis)]^{3+}$	22.7(2)
$V^{3+} + H8HQ + HHis \rightleftharpoons [V(8HQ)(His)]^+ + 2H^+$	15.7(4)
Dispersión (σ)	0.054

A partir de las constantes dadas en la tabla anterior fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema, **figuras 34, 35 y 36**, los cuales fueron construidos con una concentración de metal **B** = 2 mM y las relaciones **R** empleadas, (1:1:1), (1:2:1) y (1:1:2).

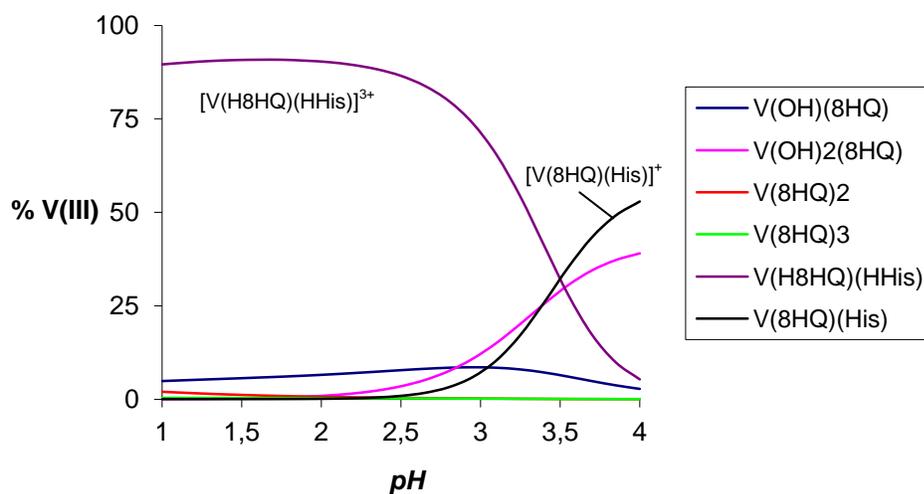


Figura 34. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-histidina para $B = 2\text{mM}$ y $R = (1:1:1)$.

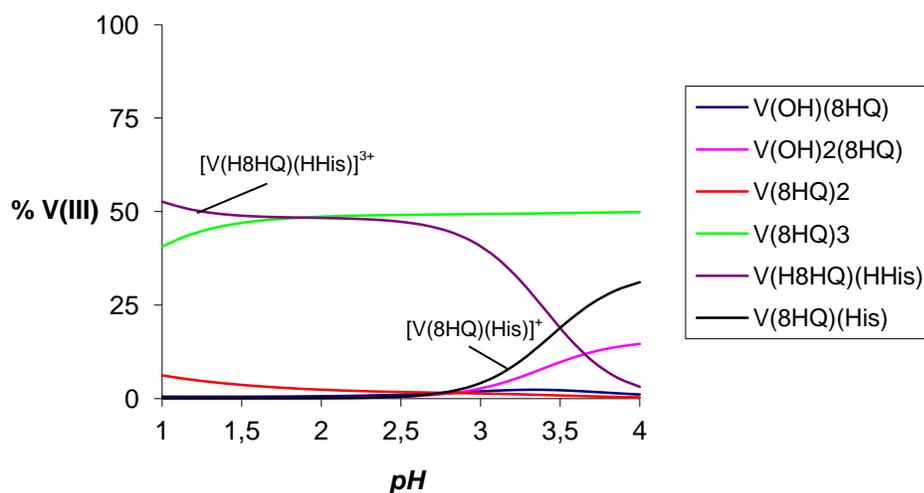


Figura 35. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-histidina para $B = 2\text{mM}$ y $R = (1:2:1)$.

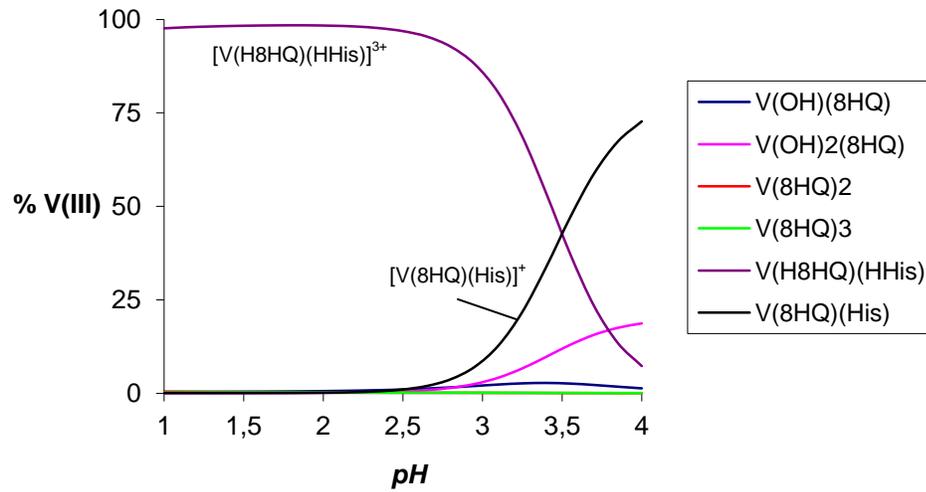


Figura 36. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-histidina para $B = 2mM$ y $R = (1:1:2)$

De las figuras anteriores se puede observar la presencia de los complejos ternarios encontrados y además las especies de los sistemas binarios H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina. El complejo $[V(H8HQ)(HHis)]^{3+}$, es el más abundante, y el complejo $[V(8HQ)(His)]^+$ incrementa progresivamente su proporción a $pH > 2.5$. Similar a los casos anteriores, los complejos binarios de los sistemas individuales, controlan la especiación de este sistema.

6. CONCLUSIONES

Los valores de las constantes de acidez determinados para los ligandos fueron los siguientes: **8-hidroxiquinolina** ($pK_{a1} = 5.479(8)$); **ácido aspártico** ($pK_{a1} = 1.68(4)$; $pK_{a2} = 3.94(4)$; $pK_{a3} = 9.69(4)$); **ácido glutámico** ($pK_{a1} = 2.603(8)$; $pK_{a2} = 4.510(6)$; $pK_{a3} = 9.799(9)$); **cisteína** ($pK_{a1} = 2.14(2)$; $pK_{a2} = 8.42(2)$; $pK_{a3} = 10.45(2)$); **histidina** ($pK_{a1} = 2.27(2)$; $pK_{a2} = 6.63(1)$; $pK_{a3} = 9.44(2)$).

Los resultados obtenidos, bajo las condiciones experimentales empleadas, mostraron la formación de complejos ternarios para cada sistema estudiado, siendo las especies que mejor ajustaron a los datos experimentales para cada sistema con su respectiva constante de formación las siguientes: **$[V(8HQ)(H_2Asp)]^{2+}$** ($\log \beta_{pqs} = 16.34(5)$) y **$V(8HQ)(Asp)$** ($\log \beta_{pqs} = 10.0(1)$) para el sistema H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-ácido aspártico; **$[V(8HQ)(HGlu)]^+$** ($\log \beta_{pqs} = 12.71(5)$); **$V(8HQ)(Glu)$** ($\log \beta_{pqs} = 10.30(5)$) y **$[V(OH)(8HQ)(Glu)]^-$** ($\log \beta_{pqs} = 7.29(5)$) para el sistema H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-ácido glutámico; **$[V(8HQ)(H_2Cis)]^{2+}$** ($\log \beta_{pqs} = 16.32(7)$); **$[V(8HQ)(HCis)]^+$** ($\log \beta_{pqs} = 12.4 \text{ max } 12.8$); **$V(8HQ)(Cis)$** ($\log \beta_{pqs} = 10.1(2)$) y **$[V(OH)(8HQ)(Cis)]^-$** ($\log \beta_{pqs} = 7.2(2)$) para el sistema H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-cisteína; **$[V(H8HQ)(HHis)]^{3+}$** ($\log \beta_{pqs} = 22.7(2)$) y **$[V(8HQ)(His)]^+$** ($\log \beta_{pqs} = 15.7(4)$) para el sistema H^+ -V(III)-8-hidroxiquinolina-histidina.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. F. Cotton y G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*. 5° Ed., Limusa, México (1988).
2. F. Burriel, J. Conde, *Química Analítica Cualitativa*. Ed. Paraninfo, (1992).
3. D. C. Crans, J. J. Smee, E. Gaidamauskas, y L. Yang, *Chem. Rev.*, 104, 849 (2004).
4. Y. Shechter, I. Goldwasser, M. Mironchik, M. Fridkin, D. Gefel, *Coord. Chem. Rev.*, 237, 3 – 11 (2003)
5. F. Brito, *An. Fís. Quím.* (Madrid), 62, 193 (1966).
6. J. Gandeboeuf y P. Souchay, *J. Chim. Phys.*, 56, 358 (1959).
7. F. Brito y D. Lewis, *Arkiv kemi*, 26, 401 (1967).
8. L. Pajdowski, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 433 (1966).
9. Jezowska-Trzebiatowska y X. Wajda, *Bull. Polon. Sci.*, 6, 249 (1954).
10. A. Lybing, *Arkiv kemi*, 6, 21 (1953); Boeri y J. Ehrenberg, *Arch. Biochem. Biophys.*, 50, 404 (1954).
11. Crans D.C., Smee J.J., Gaidanauskas E., Yang L., *Chem. Rev.*, 104, 849-902 (2004).
12. Kan Kanamori, *Coordination Chemistry Reviews* 237, 147–161 (2003).
13. L. Petit y K. Powell, *Stability Constants Database*, IUPAC and Academic Software, UK, (1999).
14. Melchior M., Rettig S.J., Liboiron B., Thompson K.H., Yuen V.G., Mcneill J.H., Orvig C., *Inorg. Chem.*, 40, 4686-4690 (2001).

15. Evangelou A., Karkabounas S., Kalpousos G., Malamas M., Liasko R., Stefanou, Vlahos A. T., *Cancer Lett.*, 119, 221-227 (1997).
16. Pajdowski L., Karwecka Z., *Rocz. Chem.*, 44(10), 1957 (1970).
17. Bukietynska K., Krot-Lacina K., *Polyhedron*, 20, 2353-2361 (2001).
18. Konstantatos J., Kalatzis G., Vrachnou-Astra E., Katakis D., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2461-2468 (1985).
19. Castillo M., Ramirez E., *Transition Met. Chem.*, 9, 268-270 (1984).
20. Meier, R., Boddin, M., Mitzanheim S., Kanamori K., *Metal Ions in Biological system.*, 31, 45-88 (1995).
21. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, A. Gili, S. Dominguez, E. Chinea, R. Hernandez, M.T. Armas, E. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58, 501, (2005).
22. Thompson, Catherine., Orvig, Chris. *Coordination Chemistry Reviews.*, 221, 1033- 1053 (2001).
23. 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).
24. Kanamori K., Ookubo Y., Ino K., Kawai K., Michibata H., *Inorg.Chem.*, 30, 3832-3836 (1991).
25. Pajdowski L., Jezowska-Trzebiatowska, B. *Inorg. Nucl.Chem.*, 28, 443-446 (1966).
26. B. Jezowska-Trzebiatowska y L. Pajdowski, *Roc. Chem*, 31, 769 (1957).
27. B. Jezowska-Trzebiatowska y L. Pajdowski, *5/CCC*, Londres, (1959), abstr. 129.
28. L. Pajdowski, citado por B. Jezowska-Trzebiatowska y L. Pajdowski, *Roc. Chem*, 34, 787 (1960).

29. F. Brito, citado por L.G. Sillén, *Proc. Robert A Welch Found.*, Houston, Texas, 1962; L.G. Sillén y A. Martell, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Special Publication n° 17, The Chemical Society, Londres (1964), p. 47.
30. T. Newton y F. Backer, *Inorg. Chem.*, 3, 569 (1964).
31. L. Pajdowski, *Roc. Chem*, 37, 1363 (1963).
32. L. Pajdowski, en *Theory and Structure of Complex Compounds*, Pergamio Press Oxford, (1964), p. 590
33. L. Mulay y P. Selwood, *J. Am. Chm. Soc*, 77, 2693 (1955).
34. G. Haight, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 663 (1962).
35. D. Mellor, *J. Roy. Soc. N. S. Wales*, 7, 145 (1943).
36. S. Mateo y F. Brito, *An. Fís. Quím. (Madrid)*, 64, 115 (1968).
37. N. Ingri y L.G. Sillén, *Acta Chem. Scand.*, 15, 1981 (1961).
38. F. Brito, J. Ascanio, J. Gonçalves y M. Francescetto, *An. Quím. (Madrid)*, 79B, 319.
39. R. Meier, M. Boldin, S. Mitzenhein y K. Kanamori, *Metal Ions Biol. Syst.*, 31, 45 (1995).
40. P. Buglyo, D. Crans, E. Nagy, R. Lindo, L. Smee, W. Jin M. Godzala y G. Willsky, *Inorg. Chem.*, 44, 5416 (2005).
41. D. Rehder, *Angew. Chem., Int. Engl.*, 30, 148 (1991).
42. G. Lubes, *Complejos de Vanadio(III). Hidrólisis del Ion V^{3+} a $pH > 3$ (KCl 3.0 M, 25 °C)*. TEG. Esc. Quim., Facultad de Ciencias UCV (2006).
43. Adrien Albert, J. N. Phillips, *J. Chem. Soc.*, 1956, 1294-1304
44. Martell, A.E., Smith, M., Motekaitis, R.J.: *NIST Critical Stability Constants of Metal Complexes Database*. US Department of Commerce, Gaithersburg (1993)

45. L.E. Sarmiento, M. Rodríguez, L. Echevarria, V. Lubes, *J. Solution Chem*, 39, 1484–1491 (2010).
46. I Ahmed, A Boraie, O El-Roudi, *J. Chem. Eng. Data*, 43, 459 (1998)
47. J. Ambrose, A. Covington, H. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.*, 65, 1897 (1984)
48. P Amico, R Bonomo, R Cali et al; *Inorg. Chem.*, 28, 3555 (1989)
49. S Abbasi, B Bhat, R Singh; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 12, 391 (1976)
50. E Bottari, G Goretti; *Monatsh. Chem.*, 106, 1337 (1975)
51. L Asso, M Asso, G Carpeni; *Rev. Chim. Minerals*, 9, 647 (1972)
52. S Aditya, S Aditya, S Mukherjee; *J. Electrochem. Soc. Jpn.*, 34, 203 (1966)
53. Y Atoks, Y Bankovskii; *Izv. Akad. Nauk. Latv. SSR, Khim.*, 1, 122 (1968)
54. Wade, L.G. *Química Orgánica*. Quinta edición. Pearson, Prentice Hall, España (2004).
55. Lehninger, *Bioquímica*, Ediciones Omega S.A, 7° ed., Barcelona, España (1983).
56. S. Pine, *Química Orgánica*, 4^a ed., McGraw-Hill, México (1988).
57. T.W.G. Solomons, *Química Orgánica*, Limusa, México (1987).
58. Y. Martínez, Y. *Estudios de formación de complejos ternarios de Vanadio(III) con cisteína y los aminoácidos Histidina, Ácido Aspártico y Acido Glutámico mediante medidas EMF(H) en KCl 3M a 25°C*. TEG, Esc. Quím., Fac. Ciencias, UCV (2010).
59. Ritthausen, H. *Chemische Notice: I. Ueber die Zusammensetzung des Pflansenleins; II. Reactionen des Pflansenleins; III. Zur Darstellung des Pflansenleins. J. Prakt. Chem.*, 454, (1866).

60. D.L. Nelson, M.M. Cox., *Lehninger, Principles of Biochemistry*, 3rd ed, Worth Publishers: New York (2000).
61. H. Kroll. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 2034(1952).
62. R. Lumb, A. Martell. *J. Phys. Chem.*, 57, 690(1953).
63. D. Shelke, D. Jahagirdar. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41, 1635(1979).
64. M. Cefola, A. Tompa, A. Celiano, P. Gentile. *Inorg. Chem.*, 1, 290(1962).
65. T. Kiss, I. Sovago, I. Toth. *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, 1967(1997).
66. I. Nagypal, A. Gergely, E. Farkas. *J. Inorg. Nucl. Chem*, 36, 699(1974).
67. D. Kovalá, M. Demertzis. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, II, 793(1988).
68. D. Perrin. *J. Chem. Soc*, 290(1959).
69. a) N. Zambrano, *Complejos de V (III) con los aminoácidos α -alanina, β -alanina y ácido aspártico mediante medidas de fuerzas electromotrices (KCl 3,0 M)*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (2004). b) M. Kembaz, *Estudio de los complejos de vanadio (IV) y el ácido aspártico mediante medidas de fuerzas electromotrices (KCl 3,0.25°C)*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (2006). c) M. Peña, *Complejos de vanadio (IV) y el ácido aspártico mediante medidas de fuerzas electromotrices (25°C, KCl 3,0)*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (2009).
70. Peter J. Reeds, Douglas G. Burrin, Barbara Stoll, Farook Jahoor. *J. Nutri*, 130, 978-982 (2000)
71. H. Scheidegger, W. Felty y D.L. Leussing, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 808 (1970).
72. T. A. Fomina y N.A. Dobrynina, *Zhur. Phys. Khim*, 71, 49 (1997).
73. A. Gergely, I. Nagypál y E. Farkas, *J. inorg. nucl. Chem.*, 36, 699 (1974).
74. R. Espinoza, *Estudio de los complejos de vanadio (IV) y aminoácidos. Sistema VO_2^+ -ácido glutámico (KCl 3,0 M, 25 °C)*, Fac. Ciencias, UCV (2007).

75. Mikel García Iturrioz, *Guía Completa de Aminoácidos y Proteínas*, Madrid, (2004).
76. Plisson, A. *Non-essential amino acid for human development. First identify as the hydrolysis product of asparagines*. *J. Pharm.*, (1827).
77. Meister, A. *Biochemistry of amino acids*, Segunda Edición. Editorial Academic Press, New York (1967).
78. S.G. Brand, N. Edelstein, C.J. Hawkins, G. Shalimoff, M.R. Snow, E.R.T. Tiekink, *Chem. Rev.*, 434-438 (1990).
79. E. Bottari, M. Festa, R. Jasionowska, *Polyhedron*, 8, 1019 (1989).
80. A. Arnold, A. Canty; *Can. J. Chem.*, 61, 1428 (1983).
81. Y. Bizri, M. Cromer-Morin, J. Scharff, *J. Chem. Res. (S)*, 7, 192 (1982).
82. K. Carbonell: *Complejos de V (IV) y V (V) con cisteína y cistina por medio de medidas de emf (H) a 25°C y en KCl 3,0M como medio iónico*, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (2005).
83. H. Rosas, L.E. Sarmiento, M. Rodríguez, V. Lubes, *J Solution Chem* (2010) 39: 1021–1029
84. I. Shiozawa, G. Lubes, M. Rodríguez, V. Lubes, *J Solution Chem* (2011) 40: 17–25
85. D. Kovala -Demertzi, M. Demertzis, J. M. Tssangaris: *Bull de Societé Chimique de France*, 4,558, (1986).
86. M. Mendoza, *Estudio del sistema V(III)-glutaciona por medio de medidas de emf(H) en KCl 3.0 M, 25 °C*. TEG, Fac. Ciencias. Esc. Química, UCV (2004).
87. C. Palma, *Estudio de los complejos de vanadio (III) con aminoácidos. Sistema $H^+ - V^{3+}$ - ácido glutámico (KCl 3.0 M, 25 °C)* TEG, Fac. Ciencias. Esc. Química, UCV (2009).

88. Lubes. V., Mendoza. M., y Brito. F., *Complejos de vanadio(III) en solución acuosa con los aminoácidos glicina y cisteína*. Cien. 12(2): 173-178 (2004)
89. K. Bukietynska, Z. Karwecka y H. Podsiadly, *Polyhedron*, 16, 2613 (1997).
90. N. Rojas, *Estudio de los complejos de Vanadio (III) – L – Histidina, mediante medidas de fuerzas electromotrices (KCl 3,0 M, 25°C)*. TEG. Facultad de Ciencias. UCV. (2006).
91. L. G. Sillén, *Adv. Chem. Ser.*, 67, 45 (1967).
92. G. Biederman y L. Sillén, *Arkiv. Kemi.*, 5, 425 (1952).
93. L.G. Sillén. O. Warnquist, *Arkiv. Kemi.*, 31, 15 (1962).
94. F. Rossotti, H. Rossotti, *The Determination of Stability Constants*, MacGraw-Hill Book Co., Inc., Londres (1961), pp. 19, 46, 127 y 270
95. F. Basolo, R. Johnson, *Química de los compuestos de coordinación*, Editorial Reverté, S.A., (1976).
96. B. Leon, *Estudio de la Formación de Complejos de Vanadio (V) con Ácido Malónico por Medio de las Medidas de Fuerza Electromotrices, emf(H) (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG, Fac. Ciencias, Esc. Química, UCV (2012).
97. S. Mateo, F. Brito, *An. Quím. (Madrid)*, 68, 37 (1972).
98. Y. Goncalves, *Sistema de adquisición de Datos Emf(H)*, T.M., Facultad de Ciencias, UCV (2005).