

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



ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LOS SISTEMAS V(IV), V(V) Y V(IV,V) CON EL
AMINOÁCIDO α -ALANINA EN KCl 3.0 M A 25°C

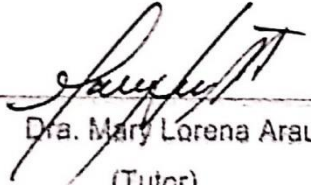
Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela, por el **Br. Víctor
García**, para optar al título de
Licenciado en Química

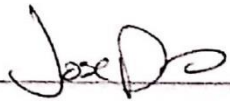
Caracas, mayo de 2019

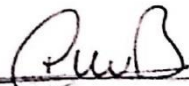
Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado:


ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LOS SISTEMAS V(IV), V(V) Y V(IV,V) CON EL AMINOÁCIDO α -ALANINA EN KCl 3.0 M A 25°C

Presentado por el Br. Víctor García C.I. 21289657, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.


Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)


Dr. José D. Martínez
(Tutor)


Dra. Mary Carmen Bullón
(Jurado)

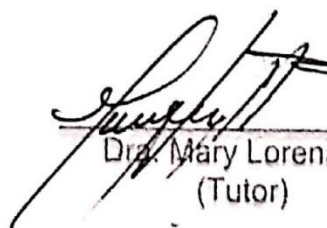

Prof. Yohar Hernández
(Jurado)


Dra. Mary Lorena Araujo, y Dr. José Daniel Martínez, profesores e Investigadores, del Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela.

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

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LOS SISTEMAS V(IV), V(V) Y V(IV,V) CON EL AMINOÁCIDO α -ALANINA EN KCl 3.0 M A 25°C

que presenta el Br. Víctor García C.I. 21289657, 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. José D. Martínez
(Tutor)

AGRADECIMIENTOS

A mis padres y mi hermano, quienes confiaron en mí desde el primer momento y me acompañaron con cariño durante este arduo proceso.

A mi compañera y amiga, Andrea, por su infinita paciencia y apoyo incondicional.

A mis tutores, por su gran ética profesional y permitirme realizar este proyecto.

A la Universidad Central de Venezuela y la Facultad de Ciencias, por ser mi casa de estudios y que, a pesar de tantas adversidades, mantienen su excelencia en educación.

RESUMEN

En este trabajo se realizó la caracterización electroquímica de los complejos de vanadio IV, V y IV,V mediante la técnica voltamperometría cíclica. Para ello se estudió el metal y el ligando individualmente, seguido del estudio de los complejos en distintas relaciones y pH, en un medio iónico de KCl 3.0M a 25°C. Los resultados de los voltamperogramas indican que los procesos de formación de los complejos están controlados tanto por difusión, como por reacciones químicas. El mecanismo para la caracterización electroquímica de los complejos se propuso a partir de la reducción del V(IV), el cual se presenta como un mecanismo en dos vías, inicialmente electroquímica-química, seguido de una vía química-electroquímica. Sin embargo, no se pueden comparar sistemas en los cuales las condiciones de pH no sean similares y es por ello que algunos de los pasos propuestos en el mecanismo no se ven favorecidos. Asimismo, según los criterios de Matsuda y Ayabe se clasificó a estos sistemas como cuasi-reversibles.

Palabras clave: electroquímica, complejos, vanadio, voltamperometría cíclica, voltamperograma, difusión, reducción, mecanismo, criterios de Matsuda y Ayabe, sistema cuasi-reversible.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS	8
ÍNDICE DE FIGURAS	9
SÍMBOLOS.....	14
1. INTRODUCCIÓN.....	15
1.1 Generalidades del vanadio.....	15
1.2 Química del vanadio (IV).....	20
1.3 Química del vanadio (V).....	25
1.4 Química del vanadio valencia mixta (IV,V).....	30
1.5 Química de los aminoácidos	32
1.5.1 Química de la α -alanina.....	37
1.6 Antecedentes bibliográficos de los sistemas V(IV), V(V) y V(IV,V) con α -alanina	39
1.6.1 Complejos de V(IV)- α -alanina	39
1.6.2 Complejos de V(V)- α -alanina.....	42
1.6.3 Complejos de V(IV,V)- α -alanina	43
1.7 Técnicas electroquímicas.....	44
1.8 Estudios electroquímicos de complejos de V(IV), V(V), V(IV,V) con aminoácidos	55
2. OBJETIVOS.....	60
Objetivo general.....	60
Objetivos específicos	60
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	61

3.1. Reactivos	61
3.2. Equipos y materiales	61
3.3. Disoluciones.....	61
3.4. Equipo de medida	62
3.5. Estudio electroquímico	63
4. RESULTADOS Y DISCUSION	65
4.1 Estudio electroquímico para los sistemas H ⁺ -V(IV), H ⁺ -V(V) y H ⁺ -V(IV-V)	65
4.1.1 Estudio electroquímico para el sistema H ⁺ -V(IV)	65
4.1.2 Estudio electroquímico para el sistema H ⁺ -V(V)	71
4.1.3 Estudio electroquímico para el sistema H ⁺ -V(IV,V).....	72
4.2 Estudio electroquímico para el sistema H ⁺ -α-alanina.....	78
4.3 Estudio electroquímico para el sistema H ⁺ -V(IV)-L, H ⁺ -V(V)-L y H ⁺ -V(IV,V)-L (L= α-alanina).....	79
4.3.1 Estudio electroquímico del sistema H ⁺ -V(IV)-L (L= α-alanina) R=10.....	80
4.3.2 Estudio electroquímico del sistema H ⁺ -V(V)-L (L= α-alanina) R=10.....	84
4.3.3 Estudio electroquímico del sistema H ⁺ -V(IV,V)-L (L= α-alanina) R=1	86
5. CONCLUSIONES	92
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
7. APÉNDICE	99

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Estados de oxidación y esteoquímica del vanadio	17
Tabla 2. Características generales del vanadio en disolución acuosa	18
Tabla 3. Estados de oxidación (EO) del vanadio en medio ácido	18
Tabla 4. Constantes de hidrólisis en términos de $\log \beta_{pqr}$ para el sistema H^+-VO^{2+} obtenidas en KCl 3,0M a 25°C.	24
Tabla 5. Estructuras geométricas del vanadio (V).....	28
Tabla 6. Constantes de hidrólisis del ion VO_2^+ (KCl 3.0 M, 25°C)	29
Tabla 7. Hidroxoespecies de vanadio (V) formadas en disolución acuosa	29
Tabla 8. Constantes de formación β_{pqr} para el sistema $H^+-VO_2^+-VO^{2+}$, en KCl 3,0 M a 25°C	31
Tabla 9. Aminoácidos estándar de las proteínas.....	33
Tabla 10. Valores de pK_a de la α -alanina en KCl 0.5 M y 3.0 M a 25°C.....	38
Tabla 11. Constantes de estabilidad para los sistemas $H^+-B-\alpha$ -alanina (B = Be, Zn, Cd, Hg)	39
Tabla 12. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ para el sistema $H^+-V(IV)-\alpha$ -alanina en $NaNO_3$ 2.25 M a 25°C.....	40
Tabla 13. Soluciones a ser empleadas en este trabajo.....	62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de Pourbaix para disoluciones diluidas de vanadio a 25°C	19
Figura 2. Geometrías de coordinación más comunes en los compuestos de vanadio (IV) y (V).....	20
Figura 3. Estructura del ion $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ en la sal $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	21
Figura 4. Estructura del isopolianión de vanadio (IV), $\text{V}_{18}\text{O}_{42}$	22
Figura 5. Niveles de energía de campo cristalino octaédrico y simetría comprimida C_{4v} con $(3\text{D}_s-5\text{D}_t)$	22
Figura 6. Diagrama de distribución de especies del vanadio(IV) $[\text{KCl } 3.0\text{M}, 25^\circ\text{C}]$	23
Figura 7. Diagrama de distribución de especies de los vanadatos (V) en medio ácido (a) y en medio alcalino (b).	26
Figura 8. Carga por átomo de vanadio (ζ) en función del pH y la concentración total de V(V) , B	27
Figura 9. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+-\text{VO}_2^+-\text{VO}^{2+}$, en $\text{KCl } 3.0 \text{ M}$ a 25°C	32
Figura 10. Estructura general de los α -aminoácidos.	33
Figura 11. Comportamiento anfótero de los aminoácidos	35
Figura 12. Cálculo del punto isoeléctrico de un aminoácido	36
Figura 13. Estructura de la α -alanina	37
Figura 14. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+-\text{V(IV)}-\alpha$ -alanina, $\text{B} = 5 \text{ mM}$, $R = 10$ ($\text{KCl } 3.0 \text{ M}$, 25°C).....	41
Figura 15. Diagrama de distribución de especies, del sistema $\text{H}^+-\text{V(V)}-\alpha$ -alanina, $\text{B} = 5 \text{ mM}$, $R = 10$ ($\text{KCl } 3.0 \text{ M}$, 25°C).....	43

Figura 16. Diagrama de distribución de especies, del sistema H^+ -V(IV,V)- α -alanina, B = 5 mM, R = 8 (KCl 3.0 M, 25°C).....	44
Figura 17. Resumen de los métodos electroanalíticos comunes	45
Figura 18. Señal de potencial en el tiempo en la voltamperometría cíclica.....	47
Figura 19. Voltamperograma cíclico típico para un proceso redox reversible	48
Figura 20. Voltamperograma cíclico. a) Caso de un sistema rápido (la curva 2 corresponde a un voltamperograma por barrido simple). b) Caso de un sistema lento o cuasi-reversible. c) Caso de un sistema totalmente irreversible	50
Figura 21. Voltamperograma cíclico de un proceso irreversible (A) y uno cuasi- reversible (B)	52
Figura 22. Voltamperograma de barrido lineal de la reducción de una especie hipotética —A para dar un producto —P".....	54
Figura 23. Voltamperogramas cíclicos de los complejos formados a) V(III)- 8-Quinolinol, b) V(IV)- 8-Quinolinol, c) V(V)- 8-Quinolinol, obtenidos en acetonitrilo y perclorato de tetraetil amonio (TEAP), con una velocidad de barrido de 0.2 V/s.	56
Figura 24. Voltamperograma del complejo $V_2O_3L_2$, obtenido en CH_2Cl_2 /perclorato de tetrabutilamonio (TBAP), con un electrodo de Pt y una velocidad de barrido de 50 mV/s/ENH.....	57
Figura 25. Voltamperogramas cíclicos de los complejos $[VO(5-X-Salen)]$ (X = a) MeO; b) H; c) Br; d) NO_2). En DMF, y TBAP.....	58
Figura 26. Esquema del equipo de medida.....	63
Figura 27. Voltamperograma cíclico del sistema H^+ -V(IV) 10mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo a $pH=1.3$, y bajas velocidades de barrido.	66

Figura 28. Voltamperogramas cíclicos del sistema H ⁺ -V(IV) 10mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo a <i>pH</i> =1.3, a diferentes velocidades de barrido.	67
Figura 29. Gráfico de <i>i_P</i> vs <i>v</i> ^{1/2} para la señal de reducción del sistema H ⁺ -V(IV) 10mM a <i>pH</i> =1.3.....	68
Figura 30. Gráfico de <i>E_P</i> vs log <i>v</i> para la señal de reducción del sistema H ⁺ -V(IV) 10mM a <i>pH</i> =1.3.....	69
Figura 31. Gráfico de <i>k⁰</i> vs <i>v</i> para el sistema H ⁺ -V(IV) 10mM para un <i>pH</i> =1.3.	69
Figura 32. Valores de <i>log k⁰</i> vs <i>v</i> para el sistema H ⁺ -V(IV) 10mM a <i>pH</i> =1.3 y su comparación con los criterios de reversibilidad de Matzuda-Ayave.	70
Figura 33. Esquema de reacción propuesto para reducción y oxidación en el sistema H ⁺ -V(IV) propuesto por Sosa.....	71
Figura 34. Voltamperograma cíclico del sistema H ⁺ -V(V) 11.36mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo a <i>pH</i> =1.55, a bajas velocidades de barrido.....	72
Figura 35. Voltamperograma cíclico del sistema H ⁺ -V(IV,V) 11mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo para un <i>pH</i> =1.5, a bajas velocidades de barrido.	73
Figura 36. Voltamperogramas cíclicos del sistema H ⁺ -V(IV,V) 11mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo a <i>pH</i> =1.5, a diferentes velocidades de barrido.	74
Figura 37. Gráfico de <i>i_P</i> vs <i>v</i> ^{1/2} para la señal de reducción a diferentes velocidades de barrido en el sistema H ⁺ -V(IV,V) 11mM a <i>pH</i> =1.5.....	75
Figura 38. Gráfico de <i>E_{p1/2}</i> vs ln <i>v</i> para la señal de reducción a diferentes velocidades de barrido en el sistema H ⁺ -V(IV,V) 11mM a <i>pH</i> =1.5.....	75
Figura 39. Gráfico de <i>i_P</i> vs <i>v</i> ^{1/2} para la señal de oxidación del sistema H ⁺ -V(IV,V) 11mM a <i>pH</i> =1.5.....	76

Figura 40. Gráfico de $E_{p1/2}$ vs $\ln v$ para la señal de oxidación para el sistema $H^+-V(IV,V)$ 11mM para $pH=1.5$	77
Figura 41. Voltamperograma cíclico del sistema $H^+-\alpha$ -alanina 10mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo a $pH=2$, a 50mV/s.	78
Figura 42. Voltamperograma cíclico del sistema $H^+-\alpha$ -alanina 10mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo a $pH=5.3$, a 25mV/s.	79
Figura 43. Voltamperograma cíclico del sistema $H^+-(IV)-\alpha$ -alanina 5mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo a una velocidad de barrido de 200mV/s, para diferentes pH	81
Figura 44. Voltamperograma cíclico del sistema $H^+-(IV)-\alpha$ -alanina 5mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo a $pH=3.5$, a diferentes velocidades de barrido.	82
Figura 45. Gráfico de i_P vs $v^{1/2}$ para la señal de reducción para el sistema $H^+-V(IV)-\alpha$ -alanina 5mM a $pH=3.5$	83
Figura 46. Gráfico de E_P vs $\log v$ para la señal de reducción a diferentes velocidades de barrido en el sistema $H^+-V(IV)-\alpha$ -alanina 5mM a $pH=3.5$	84
Figura 47. Voltamperograma cíclico del sistema $H^+-(V)-\alpha$ -alanina 5mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo a $pH=4.1$, a bajas velocidades de barrido.	85
Figura 48. Voltamperograma cíclico del sistema $H^+-(V)-\alpha$ -alanina 5mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo a $pH=4.1$, a diferentes velocidades de barrido.	86
Figura 49. Voltamperograma cíclico del sistema $H^+-(IV,V)-\alpha$ -alanina 6mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo para $pH=2$, a bajas velocidades de barrido.	87

Figura 50. Voltamperograma cíclico del sistema $H^+-(IV,V)-\alpha$ -alanina 6mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo a $pH=2$, a diferentes velocidades de barrido.	88
Figura 51. Gráfico de i_p vs $v^{1/2}$ para la señal de reducción del sistema $H^+-V(IV,V)-\alpha$ -alanina 6mM a $pH=2$	89
Figura 52. Gráfico de E_p vs $\log v$ para la señal de reducción a diferentes velocidades de barrido en el sistema $H^+-V(IV,V)-\alpha$ -alanina 6mM a $pH=2$	89
Figura 53. Gráfico de i_p vs $v^{1/2}$ para la señal de oxidación para el sistema $H^+-V(IV,V)-\alpha$ -alanina 6mM a $pH=2$	90
Figura 54. Gráfico de E_p vs $\log v$ para la señal de oxidación del sistema $H^+-V(IV,V)-\alpha$ -alanina 6mM a $pH=2$	91
Figura A1. Voltamperograma cíclico del sistema $H^+-(IV)-\alpha$ -alanina 5mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo a $pH=2.5$, a diferentes velocidades de barrido. ($R=3$)	99
Figura A2. Voltamperograma cíclico del sistema $H^+-(IV)-\alpha$ -alanina 5mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo a $pH=2.4$, a diferentes velocidades de barrido. ($R=5$)	100
Figura A3. Voltamperograma cíclico del sistema $H^+-(IV,V)-\alpha$ -alanina 6mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo a $pH=2.5$, a diferentes velocidades de barrido. ($R=8$)	100
Figura A4. Voltamperograma cíclico de KCl 3.0M empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo a $pH=2.5$, a 50mV/s.	101

SÍMBOLOS

Símbolo	Descripción
Punto (.)	Separador decimal
<i>pH</i>	$-\log h$
M	moles/L
mM	milimoles/L
<i>h, b, c</i>	Concentraciones en equilibrio de H ⁺ , metal y ligando
H, B, C	Concentraciones totales analíticas
β_{pqr}	Constante de estabilidad de un complejo H _p V _q C _r ^{p+3q-r}
R	Cadena lateral en aminoácidos
pK_a	$-\log K_a$
E	Potencial
E_o	Potencial estándar redox(mV)
E_p	Potencial de pico
i_p	Corriente de pico
k^o	velocidad de transferencia electrónica
D	coeficiente de difusión
α_a y α_b	coeficiente de transferencia de carga
<i>v</i>	Velocidad de barrido
E_{p1/2}	Potencial de medio pico
E_{1/2}	Potencial polarográfico de onda media

1. INTRODUCCIÓN

El estudio de los mecanismos redox de complejos en solución es de vital importancia para definir sus propiedades electroquímicas, en la literatura no existen muchos trabajos con los cuales se pueda explicar la reducción de V(V) a V(IV) y de V(IV) a V(III) y su dependencia con el entorno ligando. En este trabajo pretendemos explorar estos mecanismos mediante el estudio electroquímico de complejos en solución de V(IV), V(V) y V(IV-V) con α -alanina como ligando, utilizando voltamperometría cíclica y resultados previos de la especiación de dichos sistemas. Por tal razón, debemos conocer la química en solución de los iones V(IV), V(V) y V(IV-V), así como de la α -alanina y de los sistemas H^+ -V(IV)- α -alanina, H^+ -V(V)- α -alanina y H^+ -V(IV-V)- α -alanina.

1.1 Generalidades del vanadio

El vanadio, cuyo símbolo es V, es el elemento químico número 23 de la tabla periódica y está ubicado en el grupo 5 de la primera serie de los metales de transición. Su masa atómica es 50.95 g/mol y su configuración electrónica, $[Ar]4s^23d^3$. Este elemento está presente en la naturaleza aproximadamente en un 0.02%. Se encuentra ampliamente distribuido, pero existen depósitos ricos en patronita (un sulfuro complejo), vanadinita $[Pb_5(VO_4)_3Cl]$ y carnotita $[K(UO_2)VO_4 \cdot 3/2H_2O]$; aunque este último es más importante como mineral de uranio, también se puede recuperar el vanadio. Este metal está muy difundido en ciertos petróleos, especialmente los de Venezuela y se puede separar de los mismos como porfirinas de oxovanadio (IV).¹

Este elemento fue descubierto en 1802-1803 por Don Andrés M. del Río a partir del mineral de plomo pardo (vanadinita) llamado “pancromio”, un nombre que se refiere a la variedad de colores que el vanadio despliega a través de sus seis estados de oxidación.

Del Río lo rebautizó “eritronio” porque “...las sales del nuevo elemento se tornan rojas cuando se tratan con fuego y ácidos...”. Poco después del descubrimiento, Del Río quedó convencido de que había hallado una nueva forma de cromo y se desdijo de su descubrimiento. En 1831, el químico sueco N. G. Sefström redescubrió el elemento y lo llamó “vanadin” en honor a Vanadis, la diosa de la belleza de los antiguos arios. En el mismo año Wöhler estableció la identidad del eritronio como vanadio.²

El vanadio es uno de los metales más abundantes en la corteza terrestre y se encuentra en aproximadamente 152 minerales diferentes, en ciertos minerales de hierro y, también, en forma de complejos orgánicos en algunos aceites crudos, por ejemplo, los complejos V-porfirina. La mayor fuente de vanadio es el grupo de los minerales titaníferos de magnetita procedentes de minas de Australia, China, Rusia y Suráfrica. El nivel actual de producción anual de vanadio en el mundo es 38000 toneladas y el 80% que se produce es usado en aditivos de acero, ya que lo hace resistente a las vibraciones y a los golpes. Este metal también es un elemento esencial en la industria aeroespacial debido a que garantiza baja densidad y resistencia a altas temperaturas de funcionamiento y estrés. Las aleaciones de titanio-aluminio-vanadio se utilizan en turbinas de gas aero-motor y en los trenes de aviones. La industria de la cerámica y la electrónica también posee un interés especial en el vanadio. Las sales de vanadio son bien conocidas por sus colores anaranjados y azul brillantes en cerámicas o en colorantes para textiles y cueros.³

El vanadio existe normalmente en cuatro estados de oxidación distintos: +5, +4, +3 y +2, que corresponden a las configuraciones electrónicas d^0 , d^1 , d^2 y d^3 . Sin embargo, sólo los tres estados más altos tienen importancia biológica, y el estado +3 es muy reductor como para existir a pH neutro. Las especies de vanadilo predominantes en condiciones fisiológicas son los iones vanadato (VO_4^{3-}) y vanadilo (VO^{2+}). Desde luego, también se encuentran presentes otras especies, asociadas a los de equilibrios de

protonación y de oligomerización que ocurren simultáneamente en disolución acuosa, que son dependientes del *pH* y de la concentración total de vanadio.^{2,4}

En la **tabla 1**, se resumen los estados de oxidación y la estequiometría asociada a cada uno de ellos.

Tabla 1. Estados de oxidación y estequiometría del vanadio.¹

Estado de oxidación	Número de coordinación	Geometría	Ejemplos
V ⁻¹ , d ⁶	6	Octaédrica	V(CO) ₆ ⁻ , Li [V (bipi) ₃].4C ₄ H ₈ O
V ⁰ , d ⁵	6	Octaédrica	V(CO) ₆ , V(dipy) ₃
V ¹ , d ⁴	6	Octaédrica	[V(dipy) ₃] ⁺
		Complejo-π	[V(CO) ₄ areno] ⁺
V ^{II} , d ³	6	Octaédrica	[V(H ₂ O) ₆] ²⁺ , [V(CN) ₆] ⁴⁻
V ^{III} , d ²	4	Tetraédrica	[VCl ₄] ⁻
	5	Bipiramidal trigonal	<i>trans</i> - VCl ₃ (SMe ₂) ₂
	6	Octaédrica	[V (NH ₃) ₆] ³⁺ , VF ₃
V ^{IV} , d ¹	4	Tetraédrica	VCl ₄
	5	Piramidal tetragonal	VO(acac) ₂
	6	Octaédrica	VO ₂ (rutilo), K ₂ VCl ₆ , VO(acac) ₂ py, VCl ₄ (diars) ₂
	8	Dodecaédrico	VCl ₄ (diars) ₂
V ^V , d ⁰	4	Tetraédrica	VOCl ₃
	5	Bipiramidal trigonal	VF ₅
	6	Octaédrica	VF ₆ ⁻ , V ₂ O ₅ (muy distorsionado, casi bipiramidal trigonal con un O distante).

En soluciones acuosas los iones vanadio hidrolizan formando diversas especies dependientes del *pH*. En la **tabla 2** se resumen las especies presentes para cada ion en diferentes intervalos de *pH*.

Tabla 2. Características generales del vanadio en disolución acuosa.⁵

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

Las propiedades ácido-base de los óxidos de vanadio varían de acuerdo al estado de oxidación en el que se encuentra. Si el átomo metálico está en un estado de oxidación bajo, el óxido actúa como una base; en los estados de oxidación más altos, las propiedades ácidas adquieren importancia. Los óxidos de vanadio con estados de oxidación +2 y +3 son básicos, mientras que aquellos con estados de oxidación +4 y +5 son anfóteros.

La mayoría de los compuestos del vanadio en su estado de oxidación más alto (+5) son buenos agentes oxidantes. En el estado de oxidación +2, el vanadio (V^{2+}) es un buen agente reductor. En la **tabla 3** se muestran las relaciones de oxidación-reducción del vanadio en medio ácido.⁶

Tabla 3. Estados de oxidación (EO) del vanadio en medio ácido.⁶

Cambio del EO	Semirreacción de reducción	E° (V/ENH)
+5 / +4	$\text{VO}_2^+(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + e^- \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	1.000
+4 / +3	$\text{VO}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + e^- \rightleftharpoons \text{V}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	0.337
+3 / +2	$\text{V}^{3+}(\text{aq}) + e^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+}(\text{aq})$	-0.255
+2 / 0	$\text{V}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{V}(\text{s})$	-1.13

En la **figura 1** se presenta el diagrama de Pourbaix en donde se muestran las propiedades redox y ácido-base del vanadio. Las líneas de trazos discontinuos corresponden al equilibrio redox del agua en la zona específica y las líneas verticales indican los equilibrios ácido-base.⁷

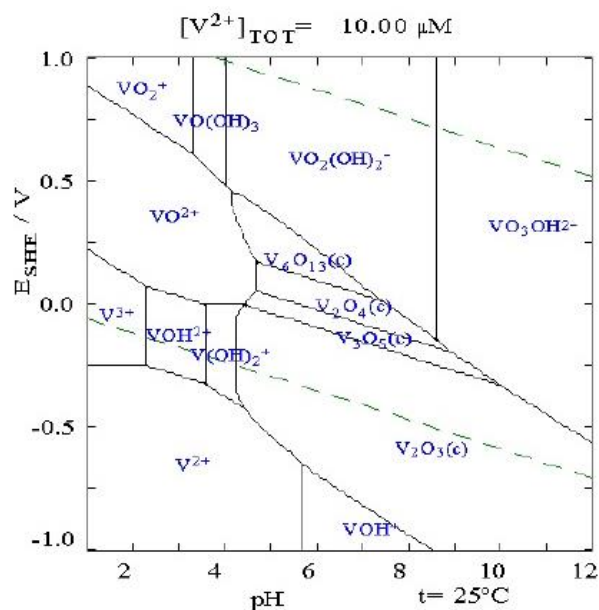


Figura 1. Diagrama de Pourbaix para disoluciones diluidas de vanadio a 25°C.⁷

Los compuestos de coordinación de los iones de vanadio presentan generalmente geometría octaédrica, de pirámide cuadrada o de pirámide cuadrada, con un átomo de

oxígeno que forma un doble enlace con el catión V^{+4} o V^{+5} . A este átomo de oxígeno se le conoce como “oxo” y a los compuestos se les denomina oxovanadilos u oxovanadatos, dependiendo del estado de oxidación que posea el vanadio. Otra estructura posible es la de bipirámide trigonal (cuando el vanadio es V^{5+} y los sustituyentes son oxígenos). Existen algunas geometrías adicionales en los casos en que el vanadio no tiene ligado el grupo “oxo”, como la trigonal prismática y la estructura octacoordinada. Adicionalmente, los peroxovanadatos, que incluyen al mono- y di-peroxovanadato, tienen estructuras en las que los grupos peroxo se coordinan en el plano ecuatorial, en geometría de bipirámide pentagonal (figura 2).²

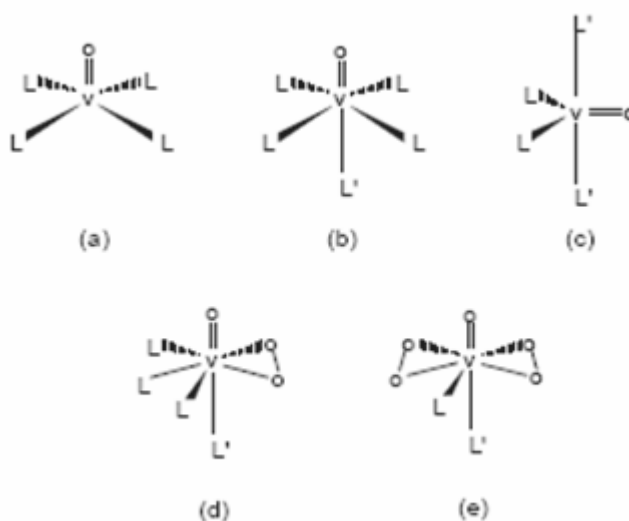


Figura 2. Geometrías de coordinación más comunes en los compuestos de vanadio (IV) y (V).²

1.2 Química del vanadio (IV)

El vanadio en estado de oxidación +4 (“oxo” especies) presenta disoluciones de color azul y su química está basada exclusivamente en el ion vanadilo, $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, brevemente VO^{2+} (**figura 3**), el cual es capaz de hidrolizarse en el intervalo $2 \leq \text{pH} \leq 3$ formando especies VOOH^+ , $[\text{VO}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ y $\text{VO}(\text{OH})_2$. A pH mayores a 4 precipita el hidróxido de color gris pardo $\text{VO}(\text{OH})_2$. Este precipitado se disuelve en un medio bastante alcalino para dar soluciones color café, de las que se puede cristalizar sales de color café oscuro (por ejemplo, $\text{Na}_{12}\text{V}_{18}\text{O}_{42} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) que contienen el ion $\text{V}_{18}\text{O}^{2-}_{42}$ (**figura 4**), el cual es inestable en soluciones diluidas resultando una especie monomérica no caracterizada.^{1,8}

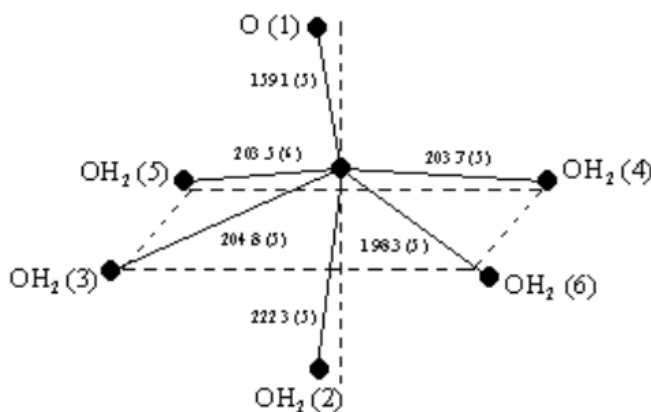


Figura 3. Estructura del ion $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ en la sal $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.⁹

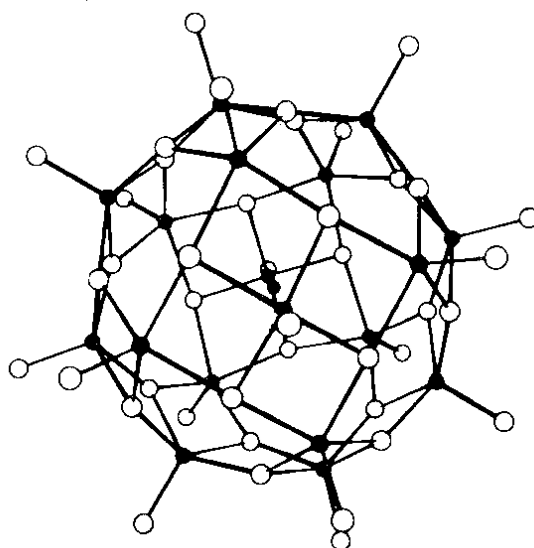


Figura 4. Estructura del isopolianión de vanadio (IV), $V_{18}O_{42}$.¹

El ion $[VO(H_2O)_5]^{2+}$, pertenece al grupo puntual C_{4v} , donde el oxígeno del vanadio se encuentra a una menor distancia que las moléculas de agua que se coordinan a él. En la **figura 5**, se muestran los niveles de energía de su campo cristalino octaédrico.¹⁰

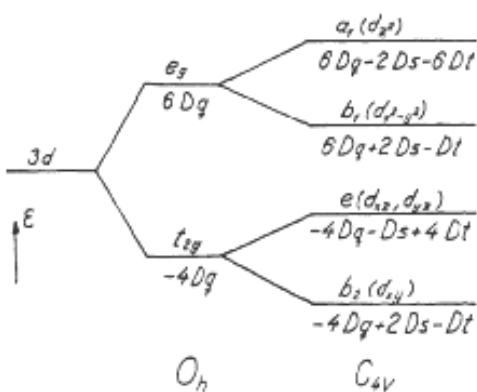


Figura 5. Niveles de energía de campo cristalino octaédrico y simetría comprimida C_{4v} con $(3D_s-5D_t)$.¹⁰

En la **figura 6**, se muestra el diagrama de distribución de especies para la hidrólisis del vanadio(IV) en KCl 3.0M a 25°C, en función del *pH*.

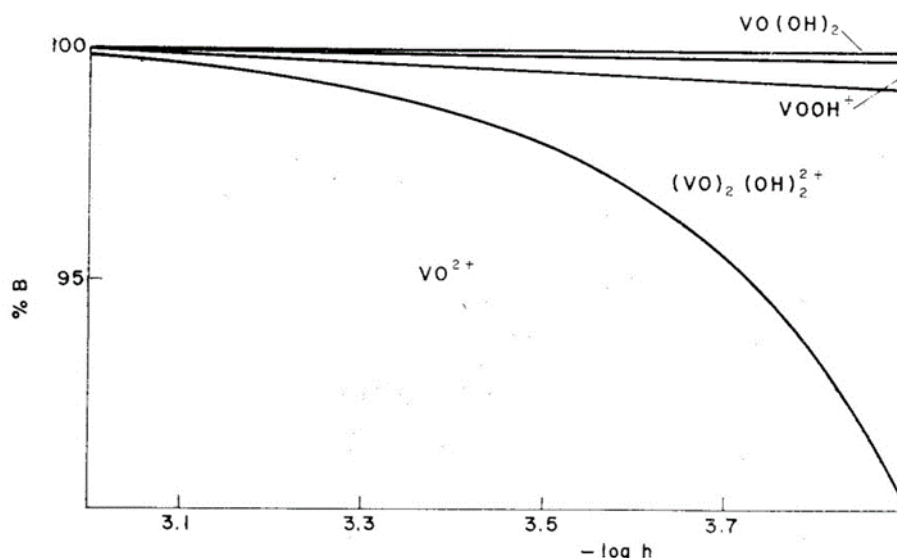


Figura 6. Diagrama de distribución de especies del vanadio(IV) [KCl 3.0M, 25°C].¹¹

El enlace V=O en compuestos de vanadilo es un enlace covalente múltiple que consiste en un enlace σ superpuesto a otro, en donde ocurre una donación electrónica del oxígeno al vanadio del tipo $p\pi \rightarrow d\pi$. El grado (o cantidad) de donación depende tanto de la tendencia del oxígeno a donar electrones como la del vanadio a aceptarlos. El oxígeno cede electrones a consecuencia de su elevada densidad electrónica, por tener la capa de valencia llena y ser un átomo de escaso volumen. Esta tendencia a ceder electrones del oxígeno no se modifica por los ligandos coordinados al grupo VO^{2+} mientras que las propiedadesceptoras del átomo de vanadio sí resultan afectadas por los ligandos, ya que al coordinarse un ligando por intermedio de enlaces σ al ion V(IV), aumenta su densidad electrónica, por lo que presentará menor tendencia a aceptar electrones, resultando menor la donación $p\pi \rightarrow d\pi$. Con ello se produce una disminución en la fuerza del enlace, desplazándose a menores frecuencias la vibración de tensión

V=O. Por lo tanto, cuanto mayor es la capacidad dadora σ de los ligandos, menor será el orden de enlace V=O.¹²

En la **tabla 4** se presentan las constantes de formación obtenidas para las distintas hidroxoespecies de VO²⁺ en un medio iónico de KCl 3.0M a 25°C por medio de medidas de fuerzas electromotrices, considerando la reacción general [1].

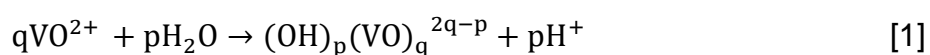


Tabla 4. Constantes de hidrólisis en términos de $\log \beta_{pqr}$ para el sistema H⁺-VO²⁺ obtenidas en KCl 3,0M a 25°C.¹³

Especie	$-\log \beta_{pqr} (3\sigma)$
[VO(OH)] ⁺	6.4(>5.6) ^a
[(VO) ₂ (OH) ₂] ²⁺	7.45(4)
VO(OH) ₂	10.0(>9.7) ^a
$\sigma(\theta_B)$	0.002

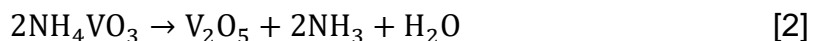
^a Constante Determinada con $(100 (3\sigma)/\beta_{pqr}) > 20\%$

Los complejos del ion VO²⁺ son muy estables, particularmente con ligandos que poseen átomos donadores electronegativos como el F, N y el O. Cuando el ligando es polidentado, el ion VO²⁺ al igual que otros iones metálicos, forma complejos mucho más estables que con ligandos monodentados, debido al efecto quelato.¹⁴

1.3 Química del vanadio (V)

El vanadio (V) posee la configuración de capa cerrada de argón. Sus disoluciones generalmente se preparan disolviendo el óxido V_2O_5 en medio ácido o alcalino, debido a que este óxido es poco soluble en agua.¹⁵

Su óxido más importante, óxido de vanadio (V) [V_2O_5], se obtiene quemando el metal finamente dividido en un exceso de oxígeno, a pesar de que también se forma cierta cantidad de óxidos inferiores. El método usual de preparación es por calentamiento del llamado metavanadato de amonio, según la reacción [2].¹



La química en solución del vanadio (V) es amplia y depende del *pH*. En soluciones muy diluidas, ligeramente ácidas, predominan el catión vanadilo (V) [$VO_2(H_2O)_4$]⁺, brevemente VO_2^+ en un *pH* = 3.3, $NaClO_4$ 0.50 M, la molécula neutra HVO_3 en *pH* = 3.7, $NaClO_4$ 0,50 M y el ion metavanadato VO_3^- (*pH* = 7.0, $NaCl$ 0.5 M)⁹. Cuando el medio es fuertemente ácido, el catión VO_2^+ es el más abundante. En medio neutro se producen una serie de decavanadatos de color anaranjado intenso (**figura 7 (a)**), mientras que a *pH* básico el VO_3^- así como otros vanadatos de diversa nuclearidad, (**figura 7 (b)**), dependiendo del *pH* y de la concentración total de vanadio (V), B en solución.

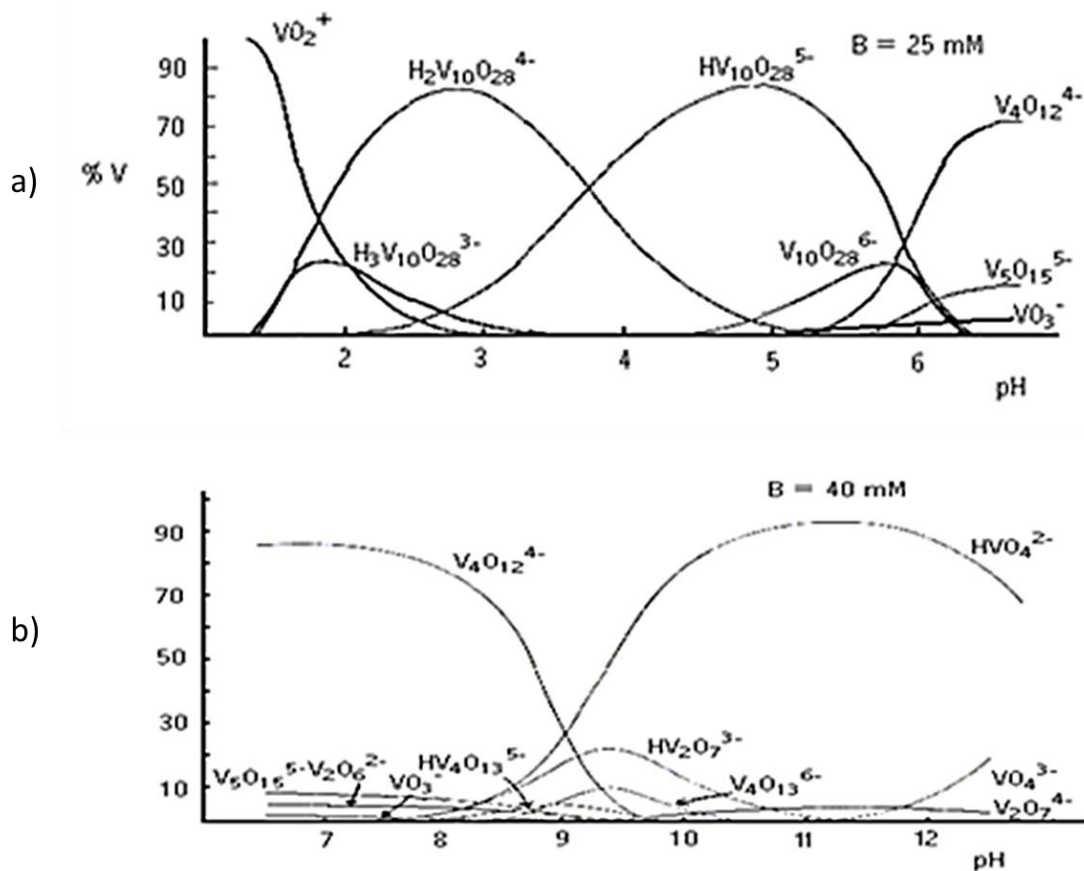
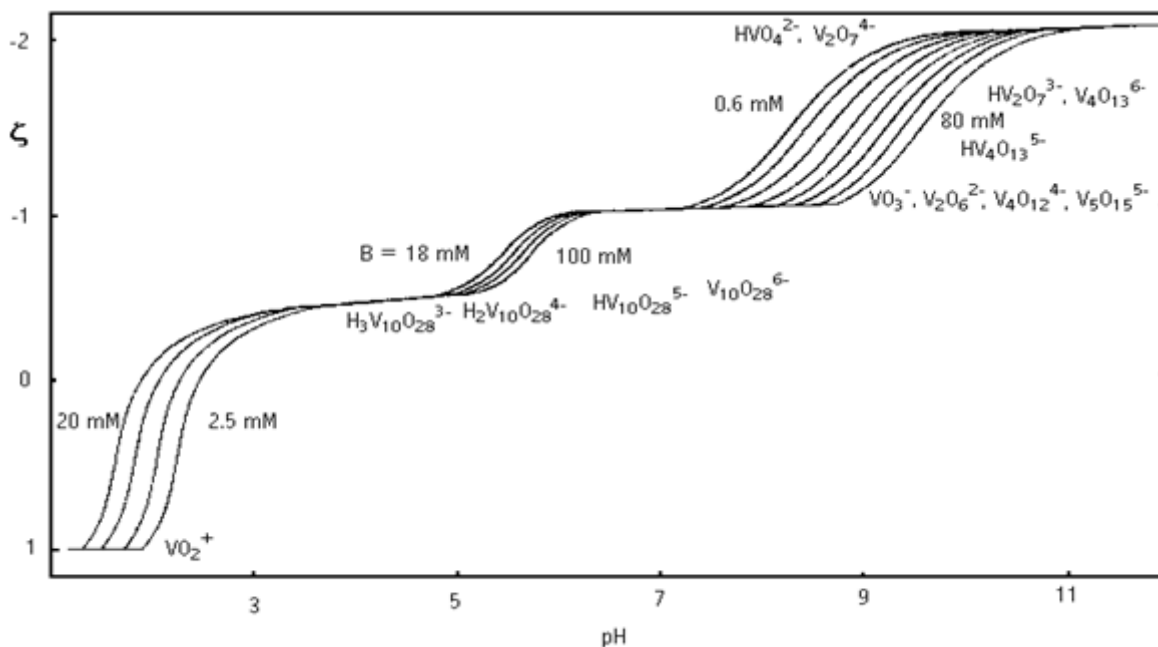


Figura 7. Diagrama de distribución de especies de los vanadatos (V) en medio ácido (a) y en medio alcalino (b).¹⁶

En la formación de los vanadatos están involucradas reacciones de polimerización, donde generalmente se consumen o se liberan H^+ u OH^- , a partir de una especie más sencilla tomada como nivel de referencia. En la **figura 8** se representa esquemáticamente la carga por átomo de vanadio (ζ) en función del pH , para diferentes valores de concentración total de metal (B).¹⁶



$\zeta \equiv (\mathbf{H} - h) / \mathbf{B}$, $h = 10^{-\text{pH}}$, \mathbf{H} = concentración total (analítica) de H^+ en el nivel HVO_3 ($\zeta = 0$) y \mathbf{B} = concentración total (analítica) de vanadio

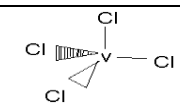
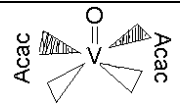
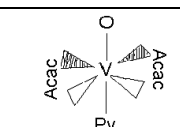

Figura 8. Carga por átomo de vanadio (ζ) en función del pH y la concentración total de $\text{V}(\text{V})$, \mathbf{B} .^{16,17}

En esta figura se observan dos regiones de equilibrios rápidos en medio ácido y alcalino, separadas por una tercera de equilibrios lentos en el intervalo $0,6 < \zeta < 1,0$, llamada “región de inestabilidad”. Se forman una serie de decavanadatos $\text{H}_n\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{n-6}$ ($n = 0 - 3$) de color anaranjado intenso, y en medio alcalino otros vanadatos de diferente nuclearidad, dependiendo del pH y \mathbf{B} .¹⁰ Según se deduce de experimentos cinéticos, espectros Raman, y de la estructura cristalina de sólidos aislados a ambos lados de la misma, en esta región tiene lugar un cambio en el índice de coordinación del vanadio (V) que podría explicar la lentitud de las reacciones en dicha zona.^{16,17}

Como puede observarse en la **tabla 5**, el vanadio (V) tiene una estequiometría flexible ya que puede formar complejos con números de coordinación entre 4 y 8, los

cuales presentan estructuras geométricas tetraédricas, pirámides cuadradas y octaédricas.

Tabla 5. Estructuras geométricas del vanadio (V).¹⁰

Valencia	Estructura Geométrica	Ejemplo	
		Fórmula Condensada	Representación en viñetas
V(V)	Tetraédrico	VCl_4^-	
	Piramidal cuadrado	$VO(acac)_2$	
	Octaédrico	$VO(acac)_2py$	
		$[VO_2Ox_2]^{3-}$	

En la **tabla 6** se presentan las constantes de hidrólisis del ion VO_2^+ en KCl 3.0 M y a 25°C, obtenidas por medio de medidas de fuerza electromotriz (*fem*), según la reacción general [3]

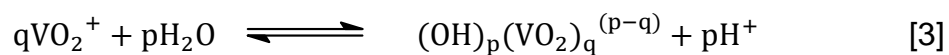


Tabla 6. Constantes de hidrólisis del ion VO_2^+ (KCl 3.0 M, 25°C).¹⁶

Especie	$-\log \beta_{\text{pqr}} (3\sigma)$
$[\text{H}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{3-}$	6.83 (4)
$[\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{4-}$	9.36 (5)
$[\text{HV}_{10}\text{O}_{28}]^{5-}$	14.23 (8)
$[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$	20.5 (> 20,2)
VO_3^-	6.99 (2)
$\sigma(\theta_B)$	0.010

Las soluciones de vanadio (V) se han estudiado en medio alcalino y en medio ácido para determinar cuáles especies se encuentran presentes en un determinado pH . En la **tabla 7**, están indicadas las hidroxoespecies presentes en cada intervalo de pH y ζ (carga por átomo de V(V)) a 25°C.¹⁶

Tabla 7. Hidroxoespecies de vanadio (V) formadas en disolución acuosa.^{10,16}

pH	ζ	Complejos
1 - 4	-1 - 0.5	VO_2^+ , $\text{H}_n\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ ($n = 3 - 0$)
5 - 7	0.6 - 1	$\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, VO_3^- , $\text{V}_2\text{O}_6^{2-}$, $\text{V}_4\text{O}_{12}^{4-}$, $\text{V}_5\text{O}_{15}^{5-}$
8 - 10	1 - 2	VO_3^- , $\text{V}_2\text{O}_6^{2-}$, $\text{HV}_4\text{O}_{13}^{5-}$, $\text{HV}_2\text{O}_7^{3-}$, $\text{V}_4\text{O}_{13}^{6-}$, HVO_4^{2-} , $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$
10 - 14	2 - 3	HVO_4^{2-} , $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$, VO_4^{3-}

Por otra parte, es importante resaltar que el ion VO_2^+ puede formar complejos con ligandos típicos, por ejemplo $[\text{VO}_2\text{Cl}_4]$, $[\text{VO}_2(\text{EDTA})]^{3-}$, $[\text{VO}_2(\text{ox})_2]^{3-}$, así como también con heteropolianiones ($\text{Mn}_{13}\text{VO}_{30}^{9-}$), polivanadatos de valencia mixta como $\text{V}^{\text{V}}_3\text{V}^{\text{IV}}_7\text{O}_{28}^{13-}$ o peroxivanadatos de fórmula $[\text{V}(\text{O}_2)_3\text{bipy}]^+$.^{13,16}

1.4 Química del vanadio valencia mixta (IV,V)

Los complejos de valencia mixta representan a los compuestos de coordinación que contienen dos o más elementos metálicos, los cuales se diferencian fundamentalmente por sus estados de oxidación, lo que conlleva a que cada elemento posea diferente cantidad de electrones en la capa de valencia. El electrón o los electrones causantes de esta diferencia no permanecen inmóviles, sino que tienen la habilidad de trasladarse a la capa de valencia de los otros centros metálicos, lo que permite su clasificación. Esta clasificación va desde compuestos en donde el electrón se deslocaliza muy lentamente, con lo que podría diferenciarse las características de cada centro metálico, hasta compuestos en donde el electrón salta tan apresuradamente de un núcleo al otro, por lo que es difícil distinguir los respectivos estados de oxidación de cada núcleo mediante algún método experimental.¹⁸

Desde comienzos del siglo XVIII se ha conocido la existencia de los complejos de valencia mixta, que tienen características resaltantes como coloración intensa y conductividad eléctrica, lo que compone un sinnúmero de aplicaciones entre las cuales destacan la fabricación de tinturas, catálisis, dispositivos de fijación, relojería y elaboración de soportes antiestáticos.^{10,18}

Experimentalmente se ha concluido que cuando se mezclan soluciones levemente ácidas de vanadio (IV) y vanadio (V), se obtiene una solución de intensa coloración que va desde el amarillo ocre hasta un verde intenso, producto de la formación del ion $\text{V}_2\text{O}_3^{3+}$,

el cual se hidroliza dando lugar a la formación de las especies: $V_2O_3^{3+}$, $[V_2O_3(OH)]^{2+}$, $[V_2O_3(OH)_2]^+$, $V_2O_3(OH)_3$ y $[V_2O_3(OH)_4]^-$, según el esquema de reacción [4].¹⁸



El ion $V_2O_3^{3+}$ también se ha detectado en estado sólido, formando complejos con ácidos poliaminocarboxílicos y otros ligandos.

En la **tabla 8** se presentan las diferentes especies y constantes de formación obtenidas para la hidrólisis del ion $V_2O_3^{3+}$, en un medio iónico compuesto por KCl 3,0 M y a 25°C, según la reacción [4].

Tabla 8. Constantes de formación β_{pqr} para el sistema $H^+ - VO_2^+ - VO^{2+}$, en KCl 3,0 M a 25°C.¹⁸

Especie	$-\log \beta_{pqr} (3\sigma)$
$V_2O_3^{3+}$	-1.48(3)
$[V_2O_3(OH)]^{2+}$	1.6
$[V_2O_3(OH)_2]^+$	2.86(3)
$V_2O_3(OH)_3$	7.1(2)
$[V_2O_3(OH)_4]^-$	10.6(1)
$\sigma (\theta_B)$	0.028

En la **figura 9**, en correlación con la tabla anterior, se muestra el diagrama de distribución de especies para el sistema mostrado en la reacción [4].

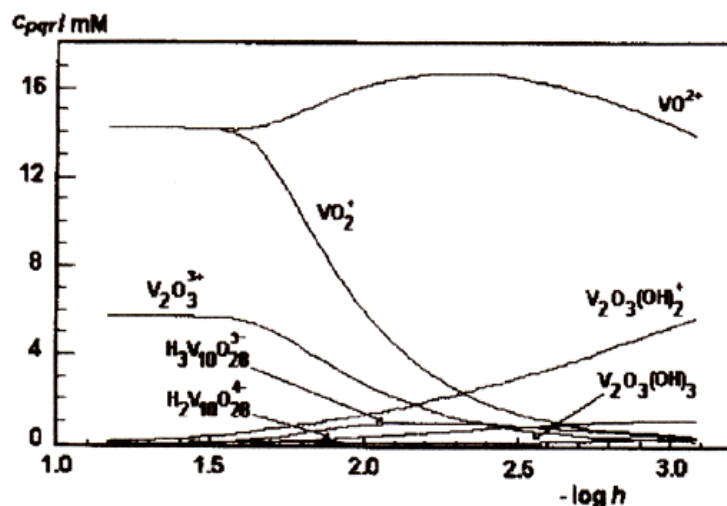


Figura 9. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+VO_2^+-VO_2^+$, en KCl 3.0 M a $25^\circ C$.¹⁸

Debido a que en este trabajo se estudiaron los sistemas vanadio (IV), vanadio (V) y vanadio (IV,V) con el aminoácido α -alanina, a continuación, se mostrará información referente a la química de los aminoácidos en general y luego se tratará específicamente el ligando (α -alanina).

1.5 Química de los aminoácidos

Los aminoácidos son compuestos orgánicos que contienen un grupo amino y un grupo ácido; sin embargo, este término casi siempre se utiliza para designar a un α -aminoácido, denominado así porque el grupo amino está enlazado al átomo de carbono α (átomo más próximo al grupo carbonilo).¹⁹ La estructura general de los aminoácidos se muestra en la **figura 10**.

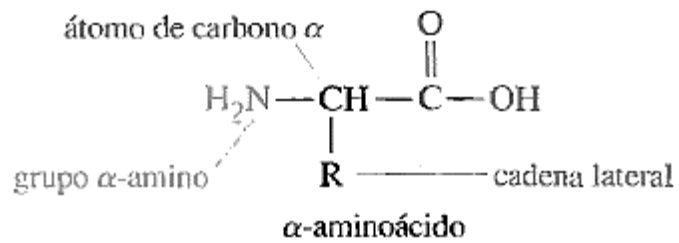


Figura 10. Estructura general de los α -aminoácidos.¹⁹

Los aminoácidos constituyen a las moléculas denominadas proteínas y estos determinan muchas de las propiedades importantes de ellas. A pesar de que se conocen cientos de aminoácidos naturales, solo 20 de ellos se encuentran en prácticamente todas las proteínas y se muestran en la **tabla 9**.^{19,20}

Tabla 9. Aminoácidos estándar de las proteínas.¹⁹

Nombre	Abreviatura	Nombre	Abreviatura
Glicina	Gly (G)	Cisteína	Cys (C)
Alanina	Ala (A)	Metionina ^a	Met (M)
Valina ^a	Val (V)	Asparagina	Asn (N)
Leucina ^a	Leu (L)	Glutamina	Gln (Q)
Isoleucina ^a	Ile (I)	Triptófano ^a	Trp (W)
Fenilalanina ^a	Phe (F)	Ácido Aspártico	Asp (D)
Prolina	Pro (P)	Ácido Glutámico	Glu (E)
Serina	Ser (S)	Lisina ^a	Lys (K)
Treonina ^a	Thr (T)	Arginina ^a	Arg (R)
Tirosina	Tyr (Y)	Histidina ^a	His (H)

^a aminoácidos esenciales

Los seres humanos pueden sintetizar la mitad de los aminoácidos que forman las proteínas, el resto de aminoácidos, denominados aminoácidos esenciales (marcados con una letra a ^(a) en la **tabla 9**), han de ser ingeridos en la dieta.¹⁹

Los aminoácidos se pueden clasificar de acuerdo a la naturaleza de sus grupos R de la cadena lateral, aunque el más significativo radica en la polaridad de esos grupos R. Se han catalogado cuatro clases principales:

a) Aminoácidos con grupos R no polares o hidrofóbicos

Esta familia contiene a los aminoácidos con grupos R perteneciente a los hidrocarburos alifáticos (alanina, leucina, isoleucina, valina y prolina), aromáticos (fenilalanina y triptófano) y uno que contiene azufre (metionina). Este grupo de aminoácidos son menos solubles en agua que los aminoácidos con grupos R polares. El aminoácido menos hidrófobo de este grupo es la fenilalanina, que se encuentra en la línea fronteriza entre los aminoácidos no polares y los polares. La diferencia de la prolina con los demás aminoácidos de este grupo es que éste es un α -iminoácido.²¹

b) Aminoácidos con grupos R polares sin carga

Son relativamente más solubles en agua que los aminoácidos con grupo R no polares. Estos aminoácidos poseen en su cadena lateral grupos funcionales polares neutros, que pueden formar enlaces de puente de hidrógeno con el agua. La polaridad de la serina, treonina y tirosina se debe a sus grupos OH; la de la asparagina y la glutamina a sus grupos amídicos y la de la cisteína a la presencia del grupo SH. La cisteína y la tirosina poseen la mayor polaridad dentro de esta clase de aminoácidos, debido a los grupos tiol e hidroxilo, respectivamente.²¹

c) Aminoácidos con grupos R cargados positivamente

Se conocen como los aminoácidos básicos, en los que los grupos R poseen carga positiva neta a $pH 7$ y que poseen seis átomos de carbono. Dentro de esta familia están la lisina (contiene un segundo grupo amino en la posición 3 de la cadena alifática), la arginina (tiene un grupo guanidino cargado positivamente) y la histidina que contiene un grupo imidazolio (débilmente básico).²¹

d) Aminoácidos con grupos R cargados negativamente

A este grupo pertenecen el ácido aspártico y el ácido glutámico, los cuales poseen un segundo grupo carboxílico que se halla cargado negativamente a $pH 6-7$.²¹

Los aminoácidos poseen un comportamiento anfótero que le confiere algunas propiedades características: son compuestos sólidos, incoloros, recristalizables, de punto de fusión elevado (descomponen por encima de los $200^{\circ}C$), solubles en agua, pero muy poco solubles en disolventes no polares, ópticamente activos y tienen momentos dipolares mucho más grandes que las aminas o los ácidos por separado. El comportamiento anfótero se refiere a que, dependiendo del pH, los aminoácidos pueden reaccionar como ácidos o como bases. En disolución acuosa ácida, un aminoácido es una base que acepta un protón en su grupo $-CO_2^-$, para producir un catión; en disolución acuosa básica, un aminoácido es un ácido que pierde un protón de su grupo $-NH_3^+$ para formar un anión. En disolución acuosa neutra, el aminoácido se comporta como un ácido y una base a la vez, y en este caso, se forma un ion dipolar que se conoce como "zwitterion" (figura 11).^{19,22,23}

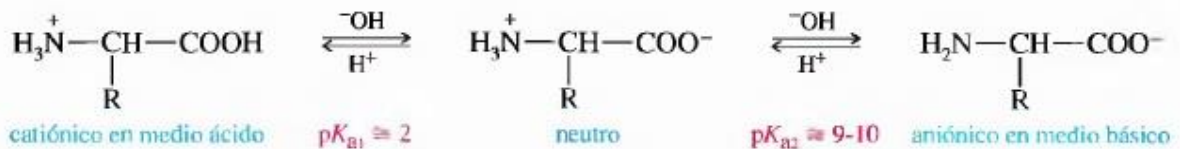


Figura 11. Comportamiento anf\u00f3tero de los amino\u00e1cidos.¹⁹

Como se observa en la **figura 11**, a un pH intermedio, el aminoácido está balanceado exactamente entre las formas catiónicas y aniónicas. A este pH se le conoce como punto isoelectrico (pI) del aminoácido, el cual depende enteramente de su estructura. Cada uno de los aminoácidos tienen valores de pI característico y puede ser calculado a partir de los valores de pK_{a1} y pK_{a2} . Los aminoácidos neutros tienen puntos isoelectricos cercanos a un pH neutro ($pH = 5.0-6.5$), los aminoácidos ácidos tienen puntos isoelectricos en pH más bajos, por lo que la desprotonación del grupo carboxílico ($-CO_2H$) de la cadena lateral no ocurre en su pI. Los aminoácidos básicos tienen puntos isoelectricos a pH más altos, por lo que la desprotonación del grupo amino de la cadena lateral tampoco ocurre en su pI.²³

Como se dijo anteriormente, el punto isoelectrico de cualquier aminoácido se calcula a partir de los valores de pK_a . Más específicamente, el pI es el promedio de las dos constantes ácidas de disociación que involucran al “zwitterion”. Para los aminoácidos neutros, el punto isoelectrico es el promedio de pK_{a1} y pK_{a2} . Para los aminoácidos ácidos, el punto isoelectrico es el promedio de los dos valores más bajos de pK_a y para los aminoácidos básicos, el punto isoelectrico es el promedio de los valores más altos de pK_a ,²³ **figura 12**.

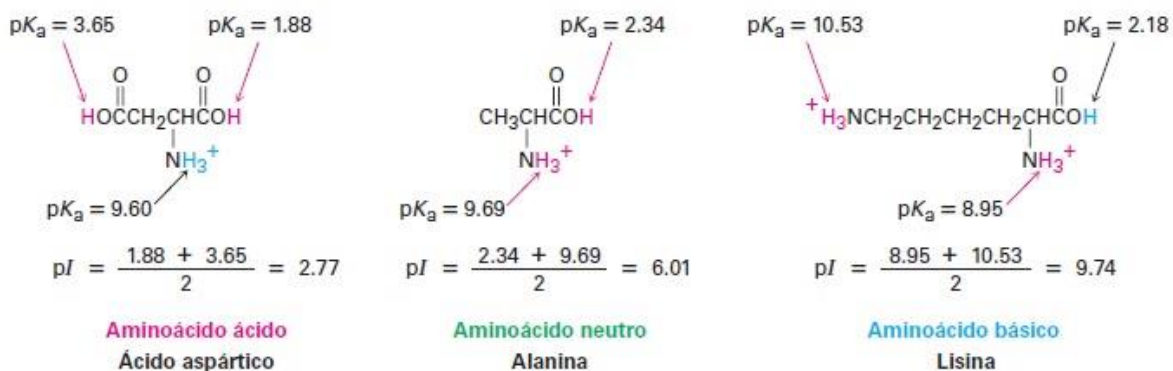


Figura 12. Cálculo del punto isoelectrico de un aminoácido.²³

1.5.1 Química de la α -alanina

La α -alanina, abreviado como Ala o A (**figura 13**), es uno de los aminoácidos no esenciales ya que es sintetizado por el organismo, es decir, no es necesario consumirlo en la dieta, e interviene en el metabolismo de la glucosa. Se encuentra dentro del grupo de los aminoácidos no polares e hidrofóbicos.

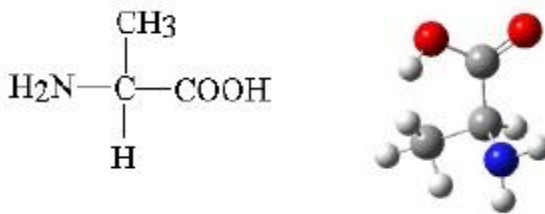


Figura 13. Estructura de la α -alanina.²⁴

En su forma pura, es un sólido de color blanco y de olor débil. Se encuentra frecuentemente en carnes, pescados, pollo, huevos y productos lácteos; así como también en vegetales ricos en proteínas, como el aguacate.

Este aminoácido es uno de los 20 aminoácidos más ampliamente usados en biosíntesis de proteínas, encontrándose en un 7,8% de las estructuras primarias. La α -alanina participa en un ciclo conocido como glucosa-alanina, en el cual se transforma en glucosa en un proceso llamado glucogénesis, una vez que llega al hígado. Esto ocurre luego de un proceso de ayuno, donde el músculo libera aminoácidos que son transportados por el torrente sanguíneo. Parte de la glucosa consumida por el músculo vuelve al hígado y se transforma de nuevo en alanina; lo que completa el ciclo.

La α -alanina puede inhibir o reducir la neurotransmisión del cerebro y ha mostrado ser capaz de estimular la producción de anticuerpos, así como también a estabilizar los

niveles de glucosa en la sangre en personas como hipoglucemia. Se halla presente en el fluido prostático y puede jugar un papel importante en la salud de la próstata.²⁴

El grupo metil (-CH₃) de la α -alanina es muy poco reactivo, por lo que no es común verlo dentro de la función proteica, aunque puede desempeñar un importante papel en el reconocimiento del sustrato o especificidad, particularmente en interacciones con otros átomos no reactivos como el carbono.²⁰

La **tabla 10** muestra los valores de pK_a reportados en la bibliografía, obtenidos por medio de medidas de fuerzas electromotrices en KCl 0.5 M y 3.0 M como medios iónicos y a 25°C.

Tabla 10. Valores de pK_a de la α -alanina en KCl 0.5 M y 3.0 M a 25°C.

Medio iónico / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	Referencia
KCl 0.5 M / 25	-	9.82	25
KCl 3.0 M / 25	2.62	10.11	26
KCl 3.0 M / 25	2.79	9.87	27
KCl 3.0 M / 25	2.68 (2)	10.06 (1)	20

Las diferencias observadas en los valores de pK_a de la α -alanina están atribuidas posiblemente a las escalas de actividades empleadas o a errores sistemáticos en cada trabajo reportado.

1.6 Antecedentes bibliográficos de los sistemas V(IV), V(V) y V(IV,V) con α -alanina

1.6.1 Complejos de V(IV)- α -alanina

D.J. Perkins en 1952,²⁸ fue el responsable de los primeros estudios sobre la formación de complejos entre aminoácidos y algunos metales del grupo II de la tabla periódica, empleando medidas de fuerzas electromotrices a 21 °C. Las constantes de estabilidad del complejo BL obtenido con los diferentes metales (B) y la α -alanina (HL) se muestran en la **tabla 11**.

Tabla 11. Constantes de estabilidad para los sistemas H⁺-B- α -alanina (B = Be, Zn, Cd, Hg).^{10,20,28}

Complejo	log β_{011}			
	Be	Zn	Cd	Hg
BL	13.1	9.1	7.6	18.4

*Los errores no fueron reportados

Por otro lado, en 1970 O. Farooq y colaboradores,²⁹ emplearon medidas potenciométricas para determinar y reportar la constante de estabilidad del complejo [VOL]⁺ (log β_{011} = 8.70).

J. Pesoa,³⁰ empleando medidas potenciométricas y espectroscópicas UV-visible, determinaron las constantes de formación de los complejos formados entre el vanadio (IV) y α -alanina en NaNO₃ 2.25 M a 25°C en el rango $2 \leq pH \leq 8$ (**tabla 12**).

Tabla 12. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{\text{pqr}}$ para el sistema $\text{H}^+\text{-V(IV)-}\alpha\text{-alanina}$ en NaNO_3 2.25 M a 25°C .^{10,20,30}

Especies	$\log \beta_{\text{pqr}}$
$[\text{HVOL}]^{2+}$	11.16(1)
$[\text{VOL}]^+$	6.87(2)
$[\text{H}_2\text{VOL}_2]^{2+}$	21.4(2)
VOL_2H	17.6(1)
VOL_2	12.4(1)
$(\text{OH})_2(\text{VO})_2\text{L}_2$	5.8(2)
$[\text{OHVOL}_2]^-$	4.4(2)
$[(\text{OH})_3(\text{VO})_2\text{L}_2]^-$	-0.8(>)
$[(\text{OH})_2\text{VOL}]^-$	-6.7(2)

En 1994, Nazmutdinov y col.,³¹ utilizando medidas de RMN de ^{51}V y UV-visible en KCl 1.0 M a 25°C en el rango $1 \leq \text{pH} \leq 10$, estudiaron la formación de complejos entre V(IV) y la $\alpha\text{-alanina}$ (entre otros aminoácidos) y reportaron la formación de dos complejos: $[\text{VOL}]^+$ ($\log \beta_{\text{pqr}} = 6.64(1)$) y la hidroxoespecie $(\text{OH})_2(\text{VO})_2\text{L}_2$ ($\log \beta_{\text{pqr}} = 5.42(3)$).^{10,20,31}

F.Gharib,³² empleó medidas de fuerzas electromotrices en NaClO_4 1.0 M a 25°C , para encontrar y reportar la formación del complejo $[\text{HVOL}]^{2+}$ ($\log \beta_{\text{pqr}} = 11.46$).^{10,20,32}

En el año 2013, Y. Oropeza,²⁰ estudió el sistema H^+ -V(IV)- α -alanina en KCl 3.0 M a 25°C y reportó la formación de los siguientes complejos $[HVOL]^{2+}$, ($\log \beta_{111} = 11.81(3)$), $[VOL]^+$ ($\log \beta_{011} = 7.14(5)$) y OHVOL ($\log \beta_{-111} = 2.42(4)$); concluyendo que la α -alanina no es un ligando con grandes capacidades coordinantes frente al vanadio (IV).^{10,20} La **figura 14**, muestra la distribución de las especies formadas a lo largo de todo el intervalo de pH empleado.

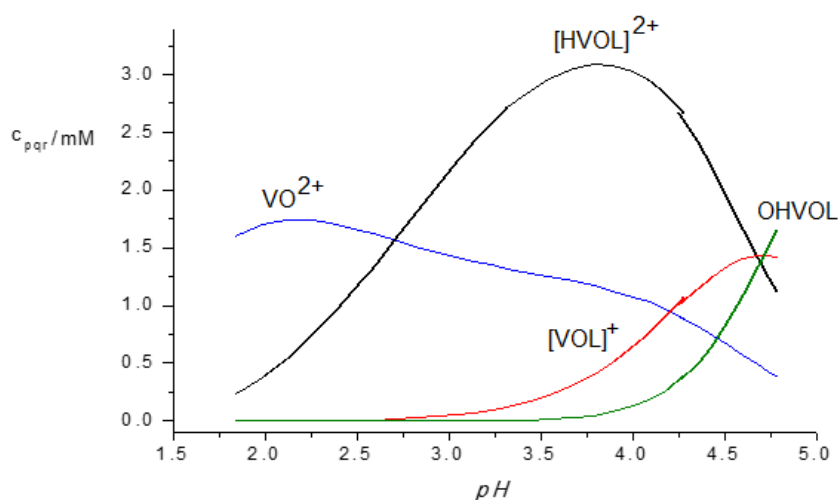


Figura 14. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V(IV)- α -alanina, $B = 5$ mM, $R = 10$ (KCl 3.0 M, 25°C).

De la figura anterior se deduce que el complejo más abundante es $[HVOC]^{2+}$ en todo el intervalo de pH empleado en el estudio de este sistema. Los complejos $[VOC]^+$ y HOVOC se forman a $pH \geq 3.5$. Se observa además una gran cantidad de metal libre V(IV).

Al comparar los resultados encontrados por Y. Oropeza,²⁰ y los dados por Farooq,²⁹ Pesoa,³⁰ Nazmutdinov,³¹ y Gharib,³² se deduce, que sólo hay una especie en común en todos estos trabajos.

1.6.2 Complejos de V(V)- α -alanina

En 1993, Tracey y col.,³³ investigaron acerca de la reacción que ocurre entre el V(V) y la α -alanina en presencia de peróxido de hidrógeno por medio de medidas de RMN y RSE en KCl 1.0 M a 22°C, encontrando así que se formaron dos peroxicomplejos: $\text{VO}_3(\text{O}_2)_2\text{L}$ ($\beta_1 = 10^{0.04}$) y $\text{VO}_3(\text{O}_2)_2\text{L}_2$ ($\beta = 10^{-0.05}$).^{10,33}

Posteriormente en el año 1995, F. Gharib,³² estudió la reacción que se da entre el vanadio (V) y la α -alanina por medio de medidas de fuerzas electromotrices y UV-visible en el rango $1.3 \leq pH \leq 2.3$, en NaClO_4 1.0 M a 25°C y grandes relaciones ligando:metal, reportando únicamente la formación de la especie VO_2L ($\beta_{011} = 10^{11.5(3)}$).^{10,32}

A. Pérez,³⁴ en el año 2007, estudió acerca de la formación de complejos en el sistema H^+ - VO_2^+ - α -alanina en un medio iónico de KCl 3.0 M a 25°C y reportó la formación de dos complejos: $[\text{HVO}_2\text{L}]^+$ ($\log \beta_{\text{pqr}} = 12.2(1)$), VO_2L ($\log \beta_{\text{pqr}} = 10.0(1)$) y la hidroxoespecie $[\text{OHVO}_2\text{L}]^-$ ($\log \beta_{\text{pqr}} = 4.9(4)$).^{10,34} En la **figura 15**, se muestra la distribución de éstas especies a lo largo de todo el intervalo de pH empleado en este estudio, donde la especie neutra es la más abundante entre pH 2 y 6, mientras que la hidroxoespecie predomina a $pH \geq 5$; el complejo ácido es el menos abundante.

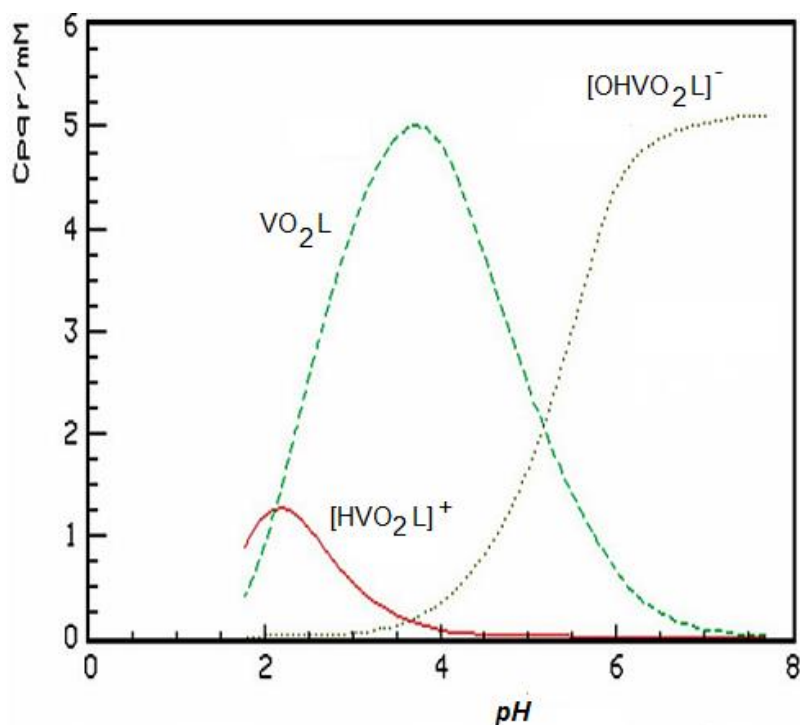


Figura 15. Diagrama de distribución de especies, del sistema H^+ -V(V)- α -alanina, $B = 5$ mM, $R = 10$ (KCl 3.0 M, 25°C).

1.6.3 Complejos de V(IV,V)- α -alanina

En el año 2014, H. Flores¹⁰ estudió la formación de complejos de vanadio valencia mixta (IV-V) con la α -alanina, empleando medidas de fuerzas electromotrices en KCl 3.0 M a 25°C , y reportó la formación de seis complejos: $[H_2V_2O_3L]^{4+}$, ($\log \beta_{pqrs} = 35.77(3)$), $[HV_2O_3L]^{3+}$ ($\log \beta_{pqrs} = 32.5 > 32.8$), $[V_2O_3L]^{2+}$ ($\log \beta_{pqrs} = 30.91(2)$), $[(OH)_2V_2O_3L]$ ($\log \beta_{pqrs} = 23.79(3)$), $[H_2V_2O_3L_2]^{3+}$ ($\log \beta_{pqrs} = 46.0(1)$), y $[V_2O_3L_2]^+$ ($\log \beta_{pqrs} = 39.9(1)$). En la **figura 16**, se muestra el diagrama de distribución de especies correspondiente a la relación $R = 8$, reportado en ese estudio.

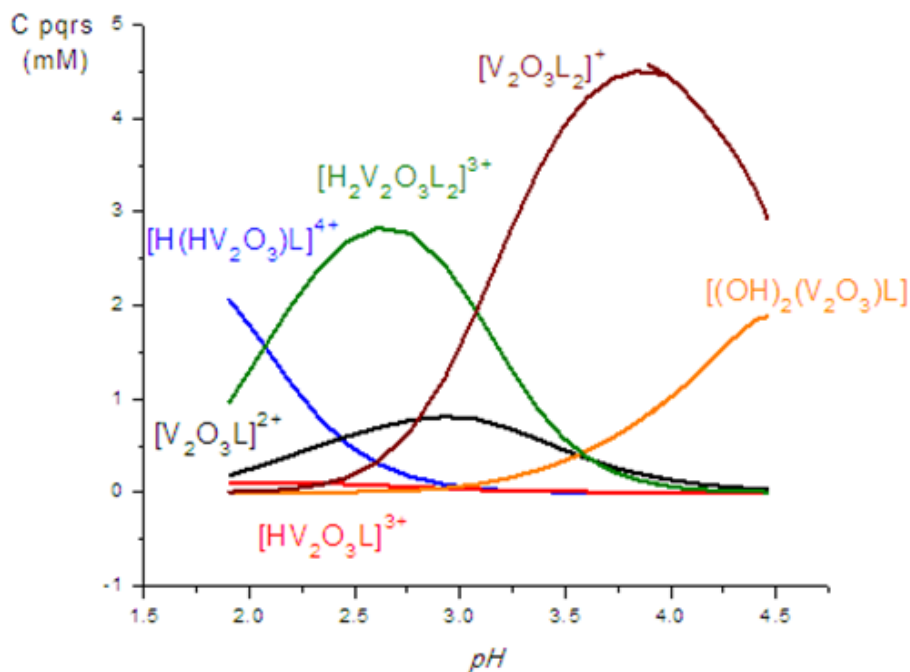


Figura 16. Diagrama de distribución de especies, del sistema H^+ -V(IV,V)- α -alanina, $B = 5$ mM, $R = 8$ (KCl 3.0 M, $25^\circ C$).

1.7 Técnicas electroquímicas

El término de electroquímica se refiere a todas las transformaciones que involucran respuestas eléctricas responsables de cambios químicos. Una celda electroquímica está compuesta por dos electrodos sumergidos en un electrolito y unidos externamente por un conductor, y si en ella ocurriese una reacción química que dé lugar a una corriente eléctrica, se le llama pila o celda galvánica. Si, por el contrario, la reacción química es producida por una corriente externa, se le llama celda electrolítica.¹³

Se han propuesto una amplia variedad de métodos electroanalíticos. Estos métodos se dividen en los que tienen lugar en la interfaz y los que ocurren en el seno de la disolución, siendo los primeros los que tienen mayor aplicación, **figura 17**.³⁵

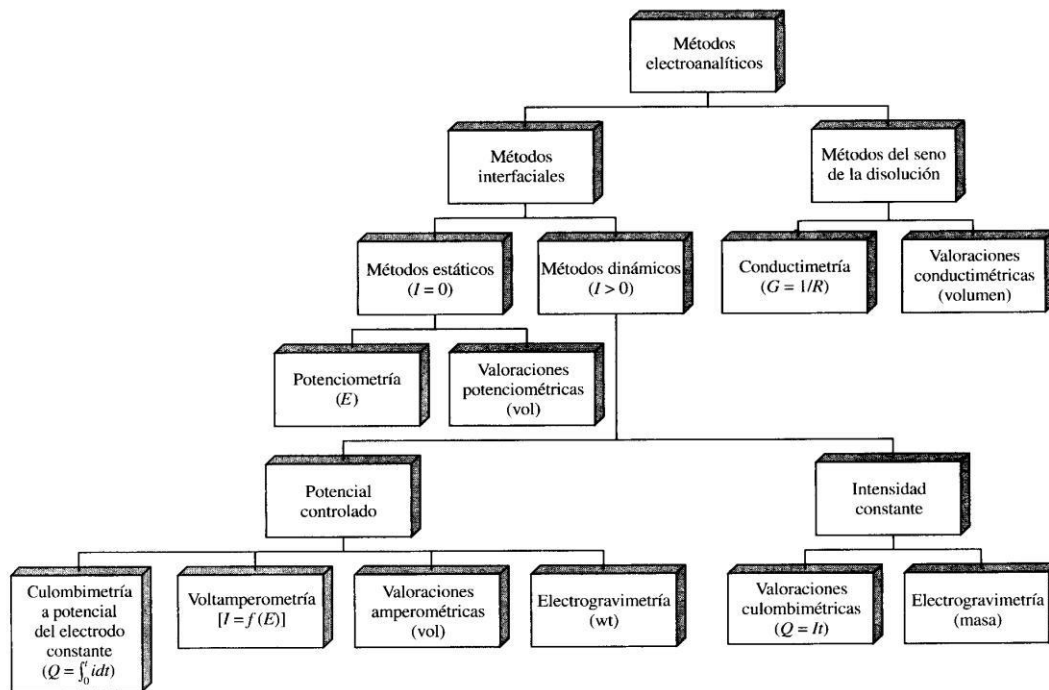


Figura 17. Resumen de los métodos electroanalíticos comunes.³⁵

(El parámetro medido entre paréntesis, E = potencial, R = resistencia, C = conductancia, Q = cantidad de electricidad, t = tiempo, vol = volumen de disolución patrón, wt = peso de una especie electrodepositada).³⁶

Los métodos que tienen lugar en la interfaz se pueden dividir en dos grandes categorías, estáticos y dinámicos, en función de cómo operan las celdas electroquímicas, en ausencia o presencia de corriente. Los métodos estáticos, que implican medidas potenciométricas, tienen una gran importancia debido a su velocidad y selectividad. Los métodos dinámicos, en los que la corriente en las celdas electroquímicas juega un papel importante, son de varios tipos. En los métodos de potencial controlado, se controla el potencial de la celda mientras se lleva a cabo la medida de otras variables. Generalmente, estos métodos son sensibles y tienen unos intervalos dinámicos relativamente amplios (normalmente de 10^{-3} a 10^{-8} M). Además, muchos de estos procedimientos se pueden llevar a cabo con volúmenes de microlitro o incluso nanolitros de muestra. Asimismo, se pueden alcanzar límites de detección del orden de picomoles.

En los métodos dinámicos a intensidad de corriente constante, ésta se mantiene constante en la celda mientras se recogen los datos.³⁷

Métodos estáticos.³⁷ Los métodos potenciométricos se apoyan en la señal que genera la energía libre contenida en el sistema para determinar los analitos de interés. En este caso la intensidad de la corriente es igual a cero y se clasifican en:

- Potenciometría: el parámetro medido es el potencial
- Valoraciones potenciométricas: el parámetro medido es el volumen de disolución estándar y la variación del potencial generado

Métodos dinámicos.³⁶ Donde la intensidad de corriente es mayor que cero. Entre ellos tenemos:

- Potencial controlado.
- Coulombimetría a potencial del electrodo constante: Se mide la cantidad de carga.
- Voltamperometría: Se mide la intensidad de carga en función del potencial.
- Valoraciones amperométricas: Se mide el volumen de la disolución estándar y la variación del potencial.
- Electrogravimetría: Se mide el peso de las especies electrodepositadas.
- Valoraciones coulombimétricas: Se mide la cantidad de carga en función de la intensidad de corriente durante un tiempo determinado.

La voltamperometría cíclica es la técnica más utilizada para obtener información cualitativa acerca de las reacciones electroquímicas. La gran utilidad de la voltamperometría yace en su habilidad de dar información rápida sobre la termodinámica de los procesos redox, de la cinética de las reacciones de transferencia de electrones y de las reacciones químicas asociadas a los procesos de adsorción.³⁸

La voltamperometría abarca un grupo de métodos electroanalíticos en los que la información sobre el analito se deduce de la medida de la intensidad de corriente en función del potencial aplicado, en condiciones que favorezcan la polarización de un electrodo indicador, o de trabajo. Generalmente, con el objeto de aumentar la polarización los electrodos de trabajo en voltamperometría son microelectrodos que tienen áreas superficiales como máximo unos pocos milímetros cuadrados.³⁶

Esta técnica consiste en medir la variación lineal de un potencial en el tiempo, en un electrodo de trabajo, **figura 18**. El barrido se realiza a partir de un potencial E_1 hasta un potencial E_2 (en una solución no agitada) donde se revierte y alcanza nuevamente E_1 . Dependiendo de la información que se busque, el análisis puede constar de uno o más ciclos. Durante el barrido, el potencióstato mide la intensidad resultante del potencial aplicado. El gráfico resultante de corriente vs potencial se denomina voltamperograma y consta de una función compleja que depende tanto del tiempo como de una serie de parámetros físicos y químicos.^{13,35,38,39,40}

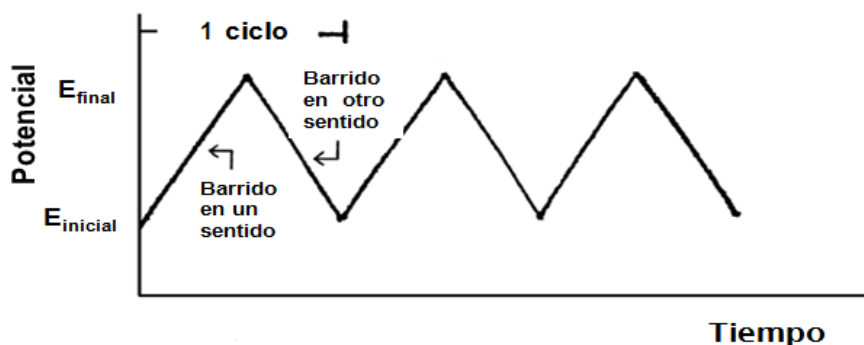


Figura 18. Señal de potencial en el tiempo en la voltamperometría cíclica.⁴¹

La velocidad a la cual se corre el barrido es siempre la misma tanto para el camino directo como el inverso. Los potenciales en los que tiene lugar el cambio de sentido se denominan potenciales de inversión. El intervalo de potenciales de inversión

seleccionado para un experimento es aquel en el cual tienen lugar la oxidación o la reducción controlada por difusión, de uno o más analitos. Esta difusión se debe a la diferencia de concentración entre la interfaz solución/electrodo y el seno de la solución. Dependiendo de la composición de la muestra el barrido inicial puede ser positivo o negativo, un barrido en dirección de potenciales negativos se denomina barrido directo, mientras que uno en dirección de potenciales positivos se denomina barrido inverso.^{38, 39,42}

En la **figura 19** se muestra la respuesta esperada para una pareja redox durante un ciclo de potencial. Se asume que inicialmente sólo la especie oxidada O es la que está presente, de este modo se elige un barrido de potencial negativo para la primera mitad del ciclo, comenzando desde un potencial en el cual no ocurre reducción. A medida que el potencial se asemeja al potencial estándar para el proceso redox E^0 , se inicia el aumento de la corriente catódica hasta que se alcanza un pico. Luego de que se pasa la región en la cual tiene lugar la reducción y todo O se convierte en R, se invierte la dirección del barrido de potencial.³⁵

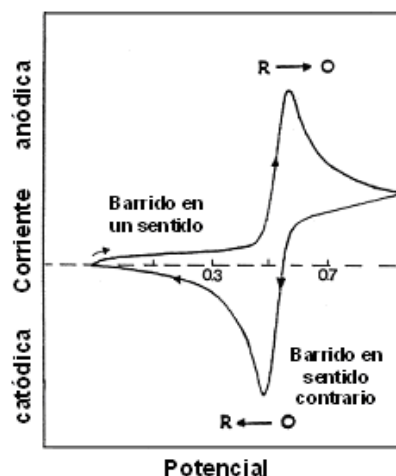


Figura 19. Voltamperograma cíclico típico para un proceso redox reversible.³⁵

Durante el barrido inverso las moléculas R generadas son reoxidadas nuevamente

a O resultando un pico anódico.^{35,40}

Los parámetros importantes de este voltamperograma cíclico son: el potencial de pico anódico E_{pa} , el potencial de pico catódico E_{pc} , la corriente de pico catódica i_{cat} y la corriente de pico anódica i_{an} .⁴³

La voltamperometría cíclica se caracteriza por un conjunto importante de parámetros de los cuales dos de ellos son los más observables, las dos corrientes de los picos y los dos potenciales. Sin embargo, ésta también presenta información como zonas de control cinético, zonas de control difusional y zonas de control mixto.³⁸

Se ha desarrollado toda una teoría general alrededor de esta técnica, definida por los siguientes parámetros: la constante de velocidad de transferencia electrónica, k_o , los coeficientes de difusión (D_{ox} y D_{red}), la concentración de la especie electroactiva en disolución y los coeficientes de transferencia de carga α_a y α_b , correspondientes a los procesos de reducción y oxidación.³⁸

Conforme la velocidad de transferencia de carga, k_o (cm/s), está ligada a la polarización, se distinguen tres tipos de sistemas. Sistema rápido o reversible (**figura 20a**), sistema lento o cuasi-reversible (**figura 20b**) y sistema totalmente irreversible (**figura 20c**).⁴⁴

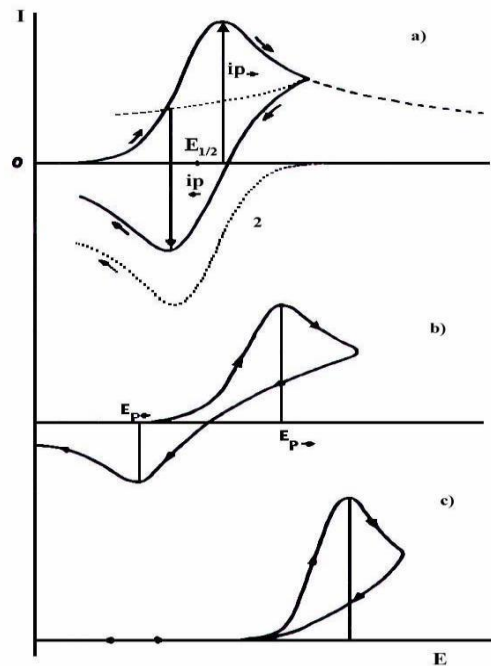


Figura 20. Voltamperograma cíclico. a) Caso de un sistema rápido (la curva 2 corresponde a un voltamperograma por barrido simple). b) Caso de un sistema lento o cuasi-reversible. c) Caso de un sistema totalmente irreversible.⁴⁴

Sistemas Reversibles (figura 20a)

Para identificar sistemas irreversibles la característica más utilizada es la ausencia de pico de retorno, pero esto no es cierto para todos los sistemas, ya que la presencia de reacciones químicas puede explicar la ausencia de dicho pico. Para sistemas reversibles se sabe que E_{pico} no varía con la velocidad de barrido v a diferencia de los sistemas irreversibles.⁴⁵

Otra manera de distinguir los sistemas es con la ecuación de Randles – Sevcik [5] para una pareja reversible a 25°C: ⁴⁵

$$ip = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad [5]$$

donde n es el número de electrones, A es el área del electrodo (cm^2), C es la concentración (mol/cm^3), D es el coeficiente de difusión (cm^2/s) y v es la velocidad de barrido (V/s). De esta manera la intensidad es directamente proporcional a la concentración y aumenta con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. La relación entre las intensidades pico tanto directa como inversa es 1 para los procesos reversibles.³⁹

Los potenciales de los picos de intensidad están relacionados con el potencial estándar redox de la pareja. Para una pareja reversible el potencial estándar viene dado por la ecuación [6]:

$$E^0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad [6]$$

con E_{pa} y E_{pc} siendo los potenciales en el pico anódico y el pico catódico respectivamente. La separación entre los dos potenciales E_p está dada por la siguiente relación [7]:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0.059}{n} V \quad [7]$$

De esta manera, a partir de los valores de los E_p se puede determinar el número de electrones transferidos durante el proceso, así como verificar el comportamiento de Nernst (reversibilidad) del mismo. Al mismo tiempo es posible relacionar el potencial de medio pico con el potencial polarográfico de onda media, mediante la ecuación [8]:³⁹

$$E_{p/2} = E_{1/2} \pm \frac{0.028}{n} V \quad [8]$$

El signo es positivo para la reducción y negativo para la oxidación.

Sistemas irreversibles o cuasi-reversibles (figura 20.b-c)

Para aquellos procesos irreversibles (de transferencia electrónica muy lenta) los picos individuales se reducen tamaño y se obtienen muy separados en el voltamperograma como se muestra en la **figura 21**.

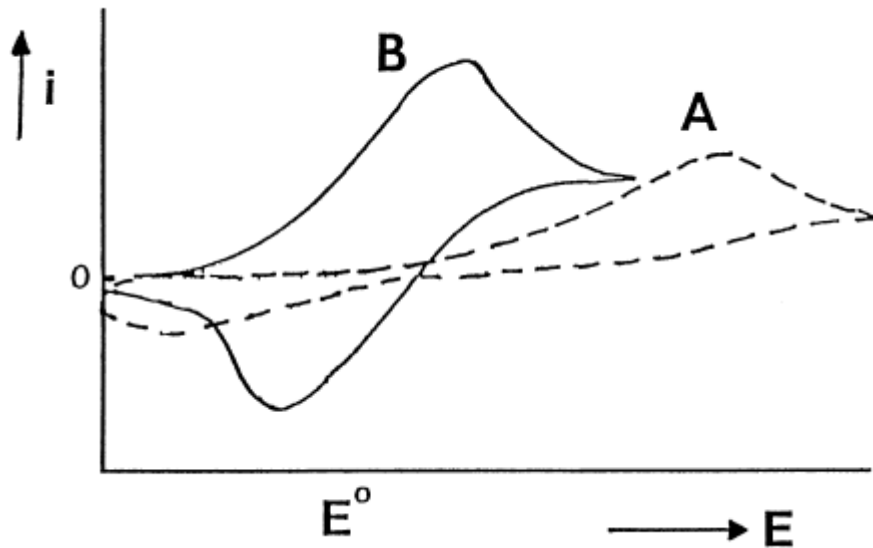


Figura 21. Voltamperograma cíclico de un proceso irreversible (A) y uno cuasi-reversible (B).⁴⁰

Los sistemas totalmente irreversibles están caracterizados por un desplazamiento en el potencial del pico respecto a la velocidad de barrido mediante la siguiente ecuación [9]:

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha n F} \left[0.078 - \ln \frac{k^0}{D^{1/2}} + \ln \left(\frac{\alpha n F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad [9]$$

donde α es el coeficiente de transferencia y n_a es el número de electrones involucrados

en el paso de transferencia de electrones. Por lo tanto, E_p tiene lugar a potenciales mayores que E° , con el potencial general relacionado con k° y α . Independientemente del valor de k° , el desplazamiento del pico puede ser entonces compensado mediante el cambio de velocidad apropiado. Entonces el potencial de pico y de pico medio a 25°C diferirá por $48/\alpha n$ mV. Por lo tanto, el voltamperograma se desplaza a medida que αn decrece. De modo que, la corriente pico viene dada por la ecuación de Matsuda- Nicholson [10].

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n (\alpha n)^{1/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad [9]$$

Para sistemas cuasi-reversibles la intensidad está controlada tanto por la transferencia de carga como por el transporte de masas. La forma del voltamperograma cíclico viene dada como función de $k^\circ/(\pi a D)$ donde:

$$a = \frac{n F v}{R T} \quad [11]$$

a medida que k° aumenta el proceso se asemeja al caso reversible, por ende, para valores pequeños de k° el sistema se comporta como irreversible.

La constante de transferencia k° en un sistema cuasi-reversible, en el cual el coeficiente de transferencia α está entre 0,3 y 0,7, puede ser determinada a una velocidad de barrido dada conociendo la diferencia entre los picos de reducción y oxidación según la relación Ψ propuesta por Nicholson.³⁸

Donde Ψ es el parámetro dependiente de la diferencia de picos.

La **figura 22**, muestra un voltamperograma de barrido lineal típico, en estado estacionario, el cual se lleva a cabo mediante una reacción electroquímica reversible en un microelectrodo.⁴⁶

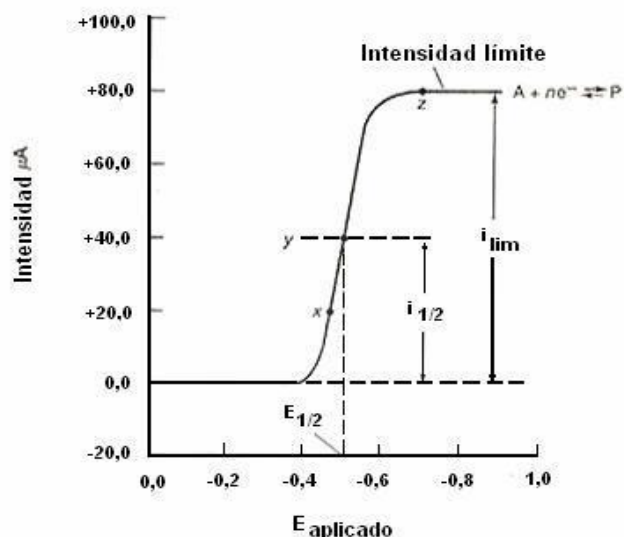


Figura 22. Voltamperograma de barrido lineal de la reducción de una especie hipotética $A + ne^{-} \rightleftharpoons P$.⁴⁶

Las curvas voltamperométricas de barrido lineal poseen generalmente la forma de una curva sigmoidea (**figura 22**) llamada onda voltamperométrica, descrita mediante la relación [12]

$$E_{apli} = E_{1/2} - \frac{0,0592}{n} \times \text{Ln} \frac{i}{i_f - i} \quad [12]$$

La intensidad de corriente constante que aparece en la ecuación se denomina corriente límite debido a que se alcanza al ser limitada la velocidad a la cual el reactivo puede llegar a la superficie del electrodo por un proceso de transporte de masa. Las corrientes límite son, por lo general, directamente proporcionales a la concentración del analito. El corriente límite está dado por la ecuación de Levich [13]

$$i_d = 0.620nFAD_o^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_o^* \quad [13]$$

donde i_d es la corriente límite o corriente límite difusiva, ω es la velocidad de rotación, ν es la viscosidad cinética, D_o es el coeficiente de difusión, A es la superficie geométrica del electrodo, y C_o es la concentración de la especie en el seno de la solución.

El potencial al cual la intensidad de corriente es la mitad del corriente límite se llama potencial de semi-onda, o potencial de onda media y se simboliza por $E_{1/2}$. El potencial de onda media está muy relacionado con el potencial estándar de la semi- reacción, pero normalmente no es idéntico a esta constante. Los potenciales de onda media son, a menudo, útiles para la identificación de especies en una disolución.^{39,40,46}

1.8 Estudios electroquímicos de complejos de V(IV), V(V), V(IV,V) con aminoácidos

Th. Riechel,⁴⁶ realizó un estudio electroquímico de complejos formados entre el 8-Quinolinol, con el V(III), el V(IV), el V(V), empleando acetonitrilo como solvente, y la técnica de voltametría cíclica. La **figura 23**, muestra los voltamperogramas de cada complejo.

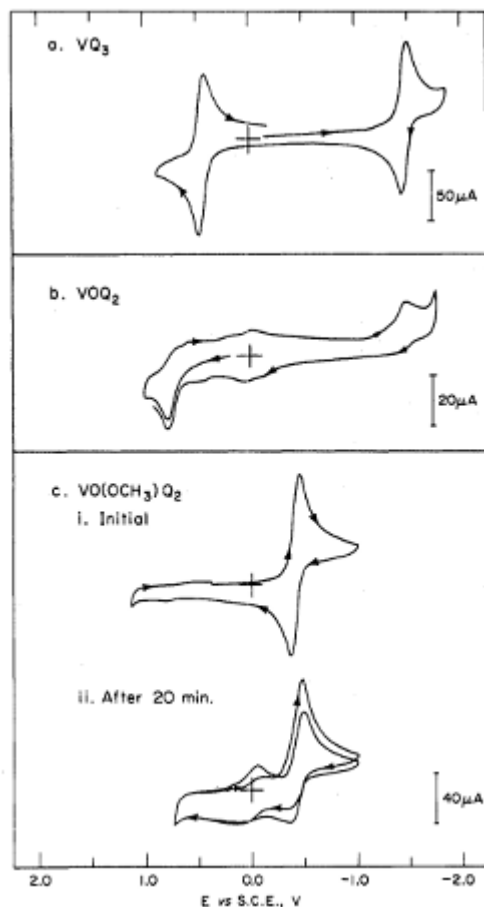


Figura 23. Voltamperogramas cíclicos de los complejos formados a) V(III)- 8-Quinolinol, b) V(IV)- 8-Quinolinol, c) V(V)- 8-Quinolinol, obtenidos en acetonitrilo y perclorato de tetraetil amonio (TEAP), con una velocidad de barrido de 0.2 V/s. ⁴⁶

El complejo V(III)- 8-Quinolinol muestra una reducción reversible por un electrón a -1.475 V /ENH y una oxidación irreversible a 0.475 V. En el caso del complejo V(V)- 8-Quinolinol, sufre una reducción de medio electrón a -0.445 V y una oxidación de estado mixto atribuido al dímero $[(V^V OQ_2) -O- (V^IV OQ)]^-$. La oxidación del dímero es reversible a +0.025 V para dar $[(V^V OQ_2) -O- (V^V OQ)]$.

A. Friedrich,⁴⁷ realizó estudios voltamperométricos y potenciométricos sobre la estabilidad de complejos de vanadio (IV). En este trabajo se presenta una correlación entre las constantes de estabilidad determinadas potenciométricamente y los potenciales cinéticos formales obtenidos a partir de los datos voltamperométricos como un criterio de estabilidad del complejo. Se realizó una comparación entre los potenciales formales de complejos no-oxo y el oxovanadio (IV), se observó que en algunos casos la transferencia del electrón de V(IV) a V(V) en los complejos no-oxo es reversible. Además, con algunas excepciones todos los potenciales de oxidación son relativamente altos y por lo tanto indican la estabilidad de los complejos hacia los procesos de oxidación. Los resultados potenciométricos coinciden en general en el comportamiento electroquímico de los complejos, de modo que los potenciales formales pueden ser utilizados como un criterio de estabilidad.

R. Dinda y colaboradores.⁴⁸ realizaron la caracterización electroquímica de los complejos de valencia mixta V(IV, V), con los ligandos 2-hidroxiacetofenona y el ONO, los complejos formados $V_2O_3L_2$ y $[V_2O_3L_2]^-$. En la **figura 24**, se muestra un voltamperograma típico, obtenido en CH_2Cl_2 /perclorato de tetrabutilamonio (TBAP), con un electrodo de Pt y una velocidad de barrido de 50 mV/s/ENH.

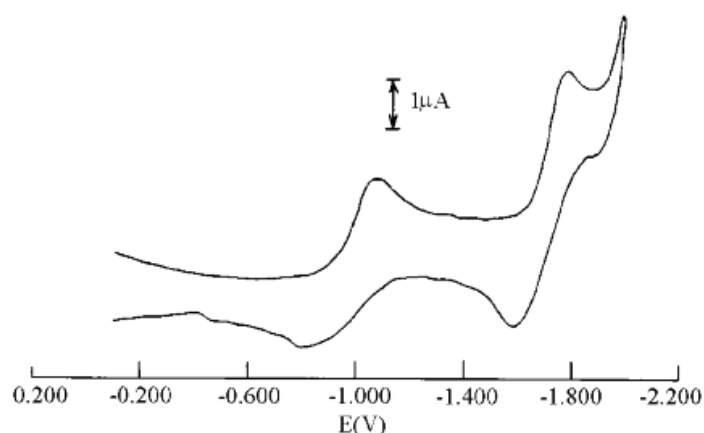


Figura 24. Voltamperograma del complejo $V_2O_3L_2$, obtenido en CH_2Cl_2 /perclorato de tetrabutilamonio (TBAP), con un electrodo de Pt y una velocidad de barrido de 50 mV/s/ENH.⁴⁸

Se observan dos reducciones sucesivas con $E_{1/2} = -0.96$ ($\Delta E_p = 230$ mV) y $E_{1/2} = -1.68$ ($\Delta E_p = 200$ mV), que se le asigna a V^{V}/V^{IV} y V^{IV}/V^{III}

Kianfar en el 2006,⁴⁹ realizó la síntesis electroquímica de una serie de complejos de [VO(5-X-Salen) (X = MeO; H; Br; NO₂), empleando varios solventes (DMF, THF, AN y MeOH) y perclorato de terbutilamonio (TBAP). La **figura 25**, muestra los voltamperogramas obtenidos para cada uno de los complejos formados, obtenidos en DMF a temperatura ambiente.

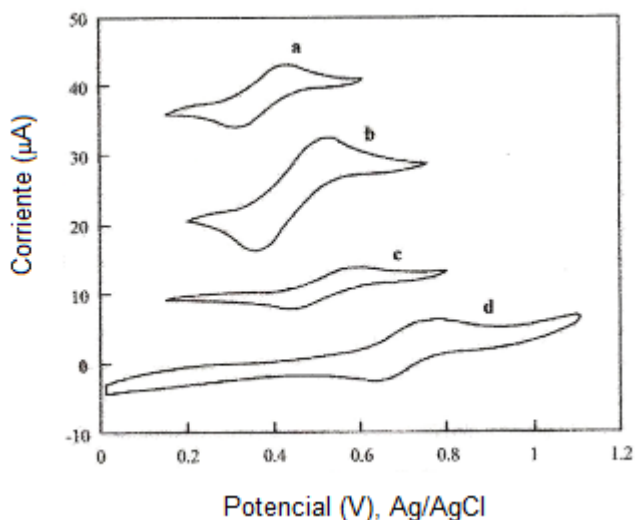


Figura 25. Voltamperogramas cíclicos de los complejos [VO(5-X-Salen) (X = a) MeO; b) H; c) Br; d) NO₂). En DMF, y TBAP.⁴⁹

De la figura anterior se deduce la influencia de los grupos X, sobre la estabilidad del complejo. Se observa un desplazamiento del pico de oxidación, probablemente atribuido a la presencia de grupos aceptores, para el complejo a) $E_{pa}(IV/V) = 0.465$, $E_{pc}(V/IV) = 0.250$ y $E_{1/2}(IV/V) = 0.358$; para el complejo b) a) $E_{pa}(IV/V) = 0.512$, $E_{pc}(V/IV) = 0.326$ y $E_{1/2}(IV/V) = 0.419$; en el complejo c) a) $E_{pa}(IV/V) = 0.630$, $E_{pc}(V/IV) = 0.510$ y $E_{1/2}(IV/V) = 0.570$ y para el complejo c) a) $E_{pa}(IV/V) = 0.893$, $E_{pc}(V/IV) = 0.678$ y $E_{1/2}(IV/V) = 0.786$.

Salcedo en el 2007,⁵⁰ realizó un estudio electroquímico del complejo $V_2O_3(acac)_3(bipi)$, empleando la técnica de voltamperometría cíclica y lineal, a varias concentraciones y velocidades de barrido, en $CH_3CH/LiClO_4$ 0.1 M, con un electrodo de trabajo de esfera de Pt. Bajo las condiciones de medida el complejo no mostró ninguna señal importante, por lo que puede ser considerado como no electroactivo. En el intervalo comprendido entre 1.0 y 1.2 V/ENH, se observó una pequeña señal de oxidación de baja intensidad, sin pico de retorno. El número de electrones transferidos se encuentra alrededor de 0.5, lo que sugiere que sobre el electrodo se necesita la presencia concertada de dos moléculas del complejo de valencia mixta para que se lleve a cabo el proceso de oxidación del mismo.⁵¹

2. OBJETIVOS

Objetivo general

Estudio electroquímico de los sistemas V(IV), V(V) y V(IV/V) con el aminoácido α -alanina en KCl 3.0 M a 25°C.

Objetivos específicos

- Realizar el estudio electroquímico del sistema H⁺- α -alanina, en toda la región de *pH* utilizando como medio iónico KCl 3.0 M a 25°C, mediante voltamperometría cíclica.
- Realizar el estudio electroquímico de los sistemas H⁺-V(IV), H⁺-V(V) y H⁺-V(IV/V) en toda la región de *pH* utilizando como medio iónico KCl 3.0 M a 25°C, mediante voltamperometría cíclica.
- Realizar el estudio electroquímico de los sistemas H⁺-V(IV)-L, H⁺-V(V)-L y H⁺-V(IV/V)-L (L= α -alanina), en toda la región de *pH* utilizando como medio iónico KCl 3.0 M a 25°C, mediante voltamperometría cíclica.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1. Reactivos

- HCl 0.100 M.
- KOH 0.100 M.
- KCl
- $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ p.a Merck.
- V_2O_5 p.a Merck.
- α -alanina p.a Merck.
- Agua tridestilada.
- N_2 libre de O_2 y CO_2

3.2. Equipos y materiales

- Piscina de mercurio (Electrodo de trabajo).
- Electrodo de referencia de Ag/AgCl.
- Electrodo de platino (contraelectrodo).
- Potenciostato/galvanostato Autolab acoplado a un computador.
- Celda de vidrio de un compartimiento.
- Material de vidrio de uso común en el laboratorio.

3.3. Disoluciones

En la **tabla 13**, se resumen las soluciones a emplear.

Tabla 13. Soluciones a ser empleadas en este trabajo.

Disolución	Método de preparación
Medio iónico	Solución de medio iónico 3.0 M. Preparada por pesada de KCl seco a 110°C, dilución y aforo en atmósfera de N ₂ .
Ácido fuerte {H}	La disolución de HCl de concentración 0.1 M, se preparó a partir de un volumen de una disolución madre, disolviendo en el medio KCl seco y aforando a 1.0L con agua tridestilada. La solución se valoró frente a la disolución valorada de {OH}.
Base fuerte {OH}	La disolución se preparó a partir de un volumen de una disolución madre, disolución de KCl seco y aforo a 1.0L con agua tridestilada. La disolución fue normalizada con KHC ₈ H ₄ O ₄ recristalizado y seco.
V(IV)	Se utilizó el producto comercial VOSO ₄ ·5H ₂ O seco por pesada directa.
V(V)	Preparada a partir del V ₂ O ₅ , disuelto en KOH, (KCl 3.0 M), en atmósfera de N ₂ . Normalizada frente a una disolución de sal de Mohr en H ₂ SO ₄ 1.0 M, y valorada vs KMnO ₄ 0.1 M, a su vez previamente titulado vs NaC ₂ O ₄ .
α-alanina	Se utilizó el producto comercial por pesada directa.

3.4. Equipo de medida

En la **figura 26** se muestra un esquema del equipo utilizado para realizar las mediciones electroquímicas. Consta de un reactor de paredes dobles que posee una tapa con 5 bocas: la primera para la bureta con la cual se realizaron los ajustes de *pH*, la

segunda para la entrada de Ar proveniente de una trampa de gases y las últimas para los 3 electrodos (referencia, contraelectrodo y electrodo de trabajo); los cuales están conectados a un potenciostato-galvanostato Autolab, que está acoplado a un computador.

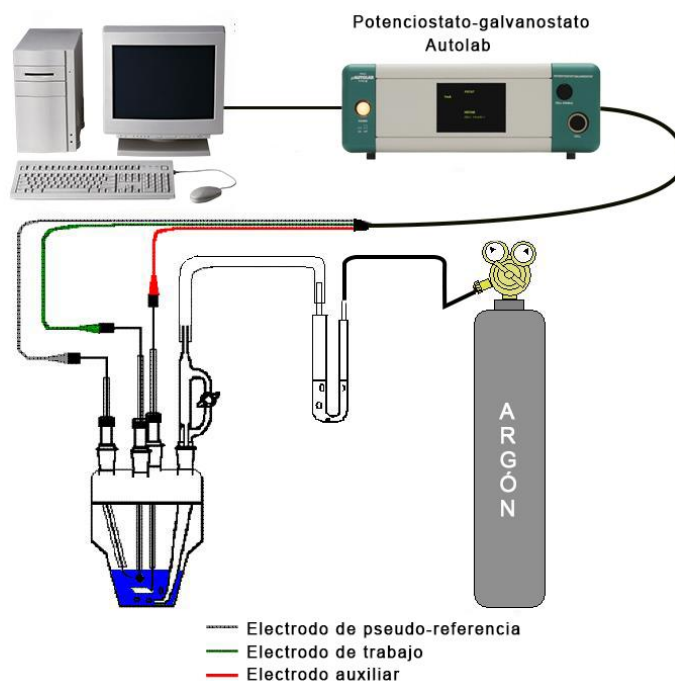


Figura 26. Esquema del equipo de medida.

3.5. Estudio electroquímico

El estudio voltamperométrico inicial se realizó en medio acuoso tanto para el metal como para el ligando, empleando como electrodo de trabajo el electrodo de fondo de mercurio con un área geométrica de 3.8 cm^2 , como contraelectrodo un electrodo de espiral de platino y como electrodo de referencia el de Ag/AgCl. Se utilizó la técnica

voltamperometría cíclica. Este estudio se realizó a diferentes velocidades de barrido, en distintas regiones de pH , seleccionadas previamente a partir de los diagramas de distribución de especies de los sistemas ya reportados. El mismo procedimiento se empleó para el estudio de los diferentes sistemas H^+ - α -alanina, H^+ -V(IV), H^+ -V(V), H^+ -V(IV-V), H^+ -V(IV)- α -alanina, H^+ -V(V)- α -alanina y H^+ -V(IV-V)- α -alanina para los cuales se tomó en cuenta las diferentes relaciones establecidas en los estudios de equilibrio reportados anteriormente.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Estudio electroquímico para los sistemas H⁺-V(IV), H⁺-V(V) y H⁺-V(IV-V)

La comprensión del comportamiento electroquímico de los complejos de vanadio IV, V y IV-V, utilizando α -alanina como ligando, se basa en conocer la electroquímica de los complejos acuosos de dichos iones. Por esta razón, a continuación, se presenta el estudio electroquímico realizado mediante voltamperometría cíclica para los sistemas H⁺-V(IV), H⁺-V(V) y H⁺-V(IV-V).

4.1.1 Estudio electroquímico para el sistema H⁺-V(IV)

Para la caracterización electroquímica del sistema H⁺-V(IV) se fijó el $pH=1.3$, la cual está asociada a la región de abundancia de la especie $[VO(H_2O)_5]^{2+}$, de acuerdo a los diagramas de distribución de especies ampliamente reportados.¹¹

En la **figura 27** se muestran los voltamperogramas cíclicos del sistema H⁺-V(IV) a $pH=1.3$ a bajas velocidades de barrido. En ambos casos se observa una señal de oxidación y dos de reducción. A 5 mV/s, la señal de oxidación se observa en -0.38 V /Ag/AgCl, mientras que las señales de reducción: la primera de baja intensidad en -0.75 V/Ag/AgCl y la segunda de mayor intensidad en -1.11 V/Ag/AgCl. A 10mV/s se observa la misma señal de oxidación, pero más intensa y con un ligero desplazamiento a potenciales más positivos (-0,37 V/Ag/AgCl); por otro lado, las señales de reducción se hacen más intensas y se desplazan a potenciales más negativos. De acuerdo al diagrama de distribución de especies mostrado en la **figura 6**, se observa que la especie abundante en esta región de pH es el ion vanadilo $[VO(H_2O)_5]^{2+}$, razón por la cual las señales de oxidación y reducción observadas en este voltamperograma se atribuyen a la oxidación y reducción de esta especie.

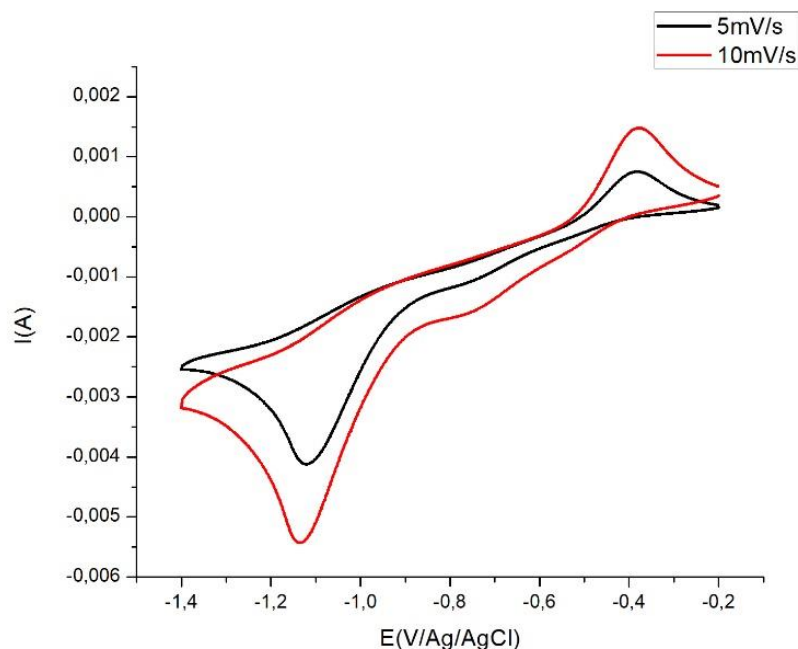


Figura 27. Voltamperograma cíclico del sistema $H^+ - V(IV)$ 10mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo a $pH = 1.3$, y bajas velocidades de barrido.

Para tener alguna evidencia que permita explicar el mecanismo por el cual opera este sistema, en la **figura 28** se muestra los voltamperogramas a $pH = 1.3$ a diferentes velocidades de barrido. En este voltamperograma se puede observar cómo las señales de oxidación y reducción aumentan su intensidad con el incremento de la velocidad de barrido, además del aumento en la corriente de pico (i_P) y el desplazamiento del potencial de pico (E_P) a medida que aumenta la velocidad de barrido.

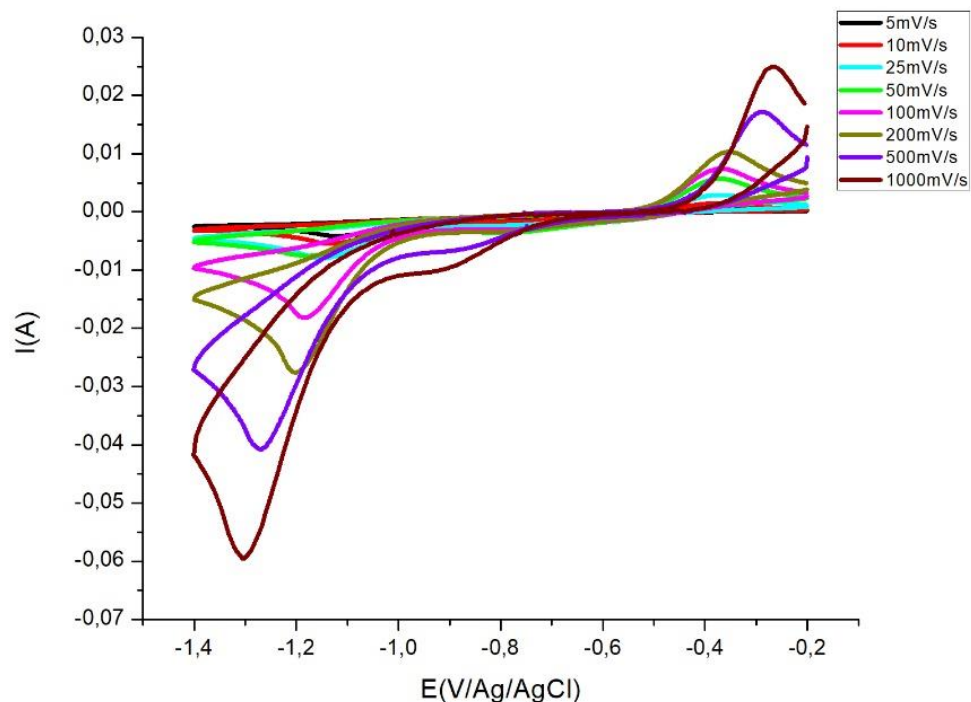


Figura 28. Voltamperogramas cíclicos del sistema $H^+ - V(IV)$ 10mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo a $pH = 1.3$, a diferentes velocidades de barrido.

Tomando la información asociada al pico de reducción más intenso de la **figura 28**, se construyeron los gráficos de i_P en función de $v^{1/2}$ y E_P en función de $\log v$, los cuales se muestran en las **figuras 29** y **30**, respectivamente. En la **figura 29** se observa una relación cuasi-lineal entre la i_P y $v^{1/2}$, por lo que se puede afirmar que existe un cambio en el control del proceso, regularmente debido a reacciones químicas asociadas.^{51,52} En la **figura 30** se observan dos comportamientos lineales tanto a bajas, como a altas velocidades de barrido, lo que indica un cambio en el mecanismo de reacción (mecanismo en dos vías). La ausencia de un pico de retorno para la reducción impide utilizar el método de Nicholson⁵³ para la determinación de la constante estándar de velocidad, por tal razón utilizando el método de Gileadi's⁵⁴, se determinó la velocidad de

barrido crítica v_c , y con el valor de αn calculado mediante la ecuación [14] para cada velocidad de barrido, se determinó k^0 mediante la ecuación [15]. Estos valores se representaron en un gráfico de k^0 vs v (**figura 31**), en el cual puede observarse cómo la constante k^0 , a bajas velocidades de barrido, tiene valores alrededor de los 0.00170 cm/s, mientras que a velocidades de barrido mayores (0.05 V/s), la constante disminuye a valores alrededor de 0.00135 cm/s; esto indica un cambio en el paso determinante de la reacción y al comparar los valores de las constantes con los criterios de reversibilidad de Matsuda y Avabe⁵⁵ (**figura 32**), este sistema puede catalogarse como **cuasi-reversible**.

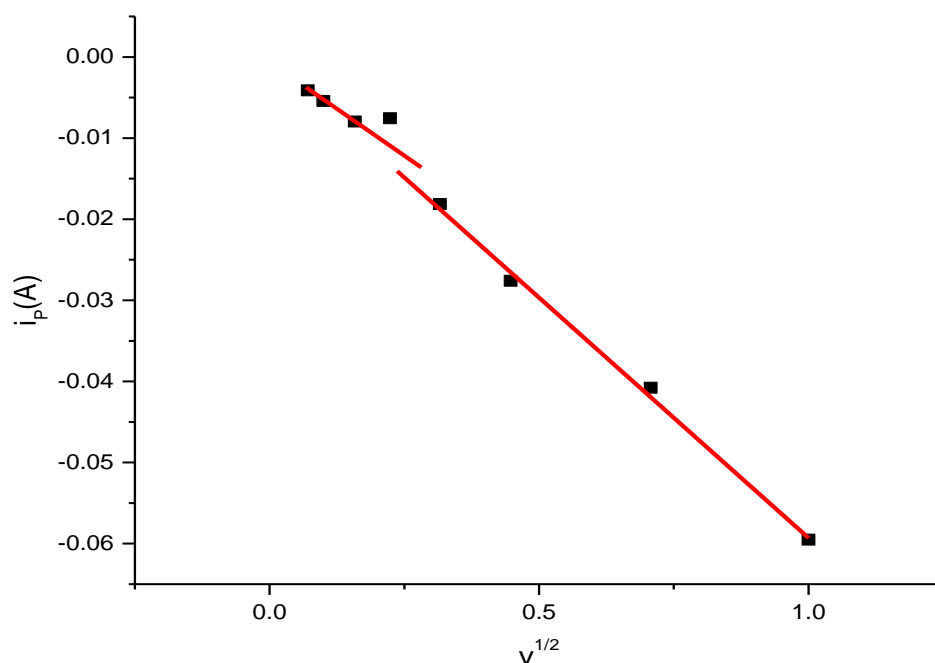


Figura 29. Gráfico de i_p vs $v^{1/2}$ para la señal de reducción del sistema $H^+-V(IV)$ 10mM a $pH=1.3$.

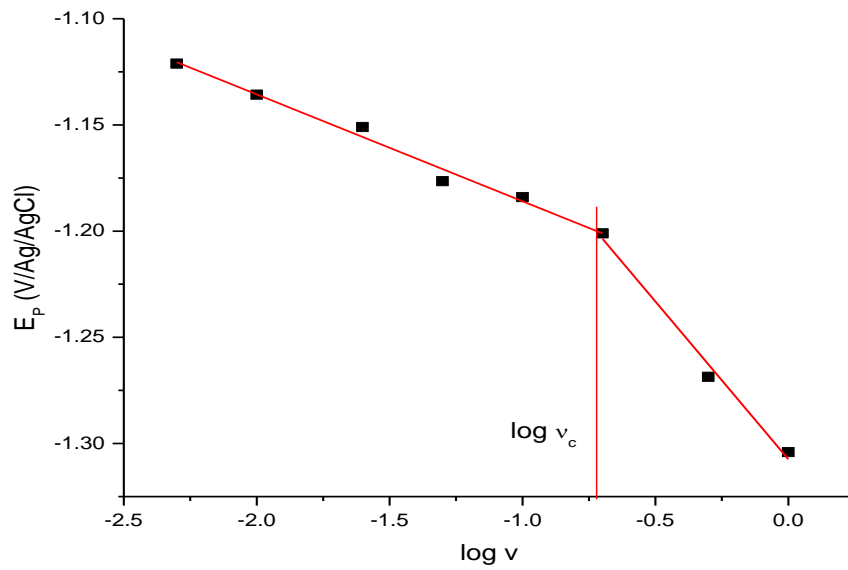


Figura 30. Gráfico de E_p vs $\log v$ para la señal de reducción del sistema $H^+-V(IV)$ 10mM a $pH=1.3$.

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{47,7mV}{an} \quad [14]$$

$$\log k^0 = -0.48\alpha + 0.52 + \log \left[\frac{\alpha n \cdot v_c \cdot F \cdot D}{2.303 \cdot RT} \right]^{1/2} \quad [15]$$

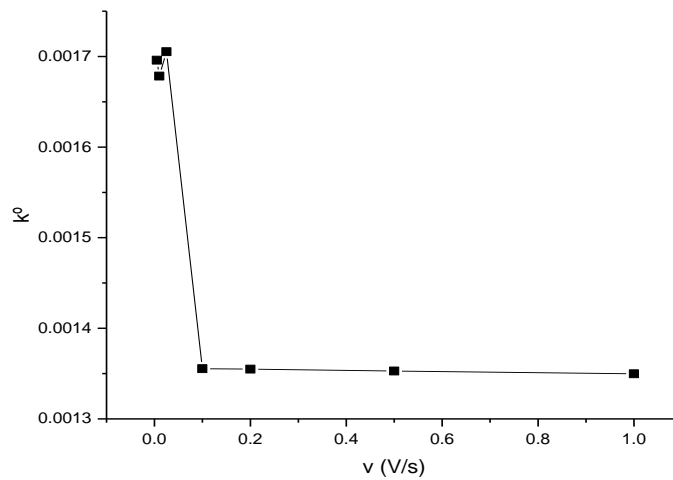


Figura 31. Gráfico de k^0 vs v para el sistema $H^+-V(IV)$ 10mM para un $pH=1.3$.

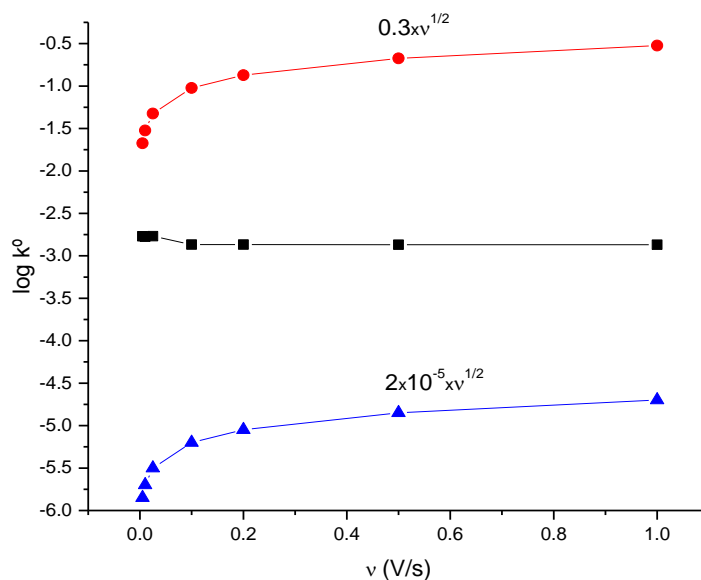


Figura 32. Valores de $\log k^\circ$ vs v para el sistema H^+ -V(IV) 10mM a $pH=1.3$ y su comparación con los criterios de reversibilidad de Matzuda-Ayave.

En base a todo lo anterior, podemos proponer que el modelo operante en la reducción del V(IV) está acorde con el reportado por Sosa en el 2018.⁵⁶ El esquema de reacción propuesto en la (figura 33), muestra dos vías posibles para explicar la reducción de VO^{2+} (V1) V(IV) a V(III) (V3), la primera es un mecanismo electroquímico-químico (EC) según el diagrama, donde la especie V1 ($[VO(H_2O)_5]^{2+}$) sufre una reducción (E1) para formar la especie V2 que posteriormente se protona rápidamente (C1) para formar la especie V3. La segunda vía involucra un mecanismo químico-electroquímico (CE), donde el primer paso es la protonación (C2) de la especie V1 para llegar a la especie V4, que sufre reducción (E2) a la especie V3. La oxidación posterior de la especie V3 a la especie V4 ocurre a través de un mecanismo químico-electroquímico-químico (CEC).

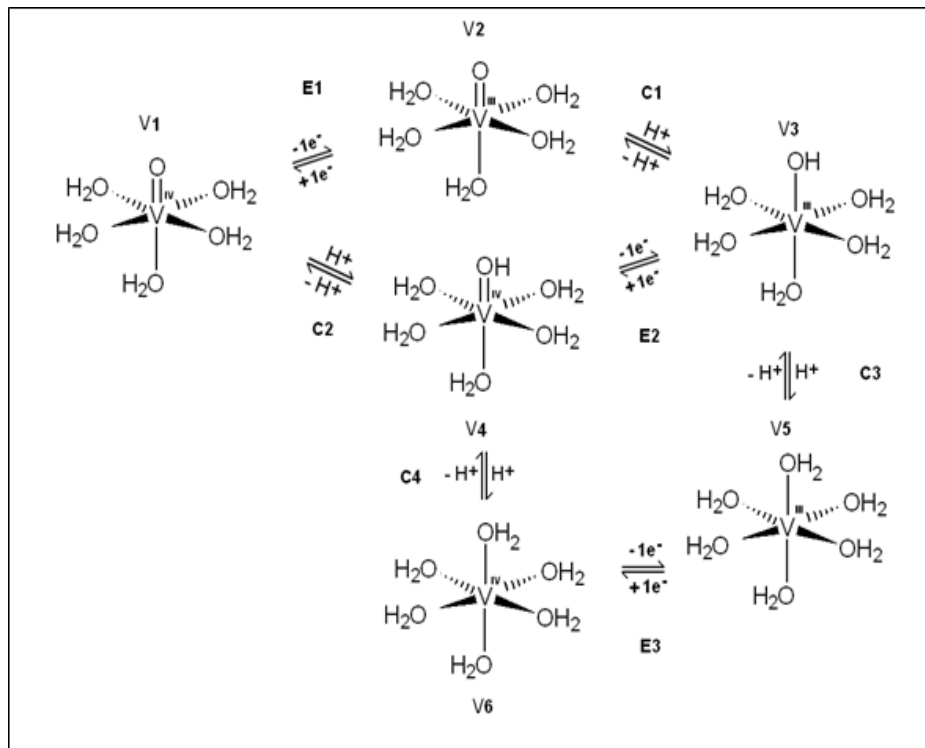
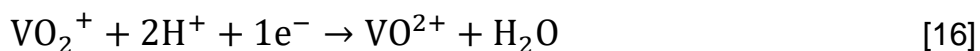


Figura 33. Esquema de reacción propuesto para reducción y oxidación en el sistema H^+ -V(IV) propuesto por Sosa.⁵⁶

4.1.2 Estudio electroquímico para el sistema H^+ -V(V)

Para el sistema H^+ -V(V) se empleó una concentración de 11.36 mM, a pH donde se encuentran las especies en mayor abundancia (**figura 7**). En la **figura 34** se muestra el voltamperograma cíclico para el sistema H^+ -V(V) a $\text{pH}=1.55$ a 10 mV/s, en el cual se observa una primera señal muy leve de reducción a aproximadamente -0.70 V/Ag/AgCl. De acuerdo al diagrama de distribución de especies reportado por Araujo en 1991,¹⁶ la especie que se encuentra con mayor abundancia es el ion vanadilo (V), $[\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, por lo que este pico puede atribuirse a la reducción de VO_2^+ a VO^{2+} [16].



Además, se observa una señal de reducción un poco más intensa a un potencial de -1.30 V/Ag/AgCl, la cual se infiere que está asociada a la reducción de VO^{2+} a V(III), que presumimos ocurre mediante el mecanismo propuesto en la **figura 33**.

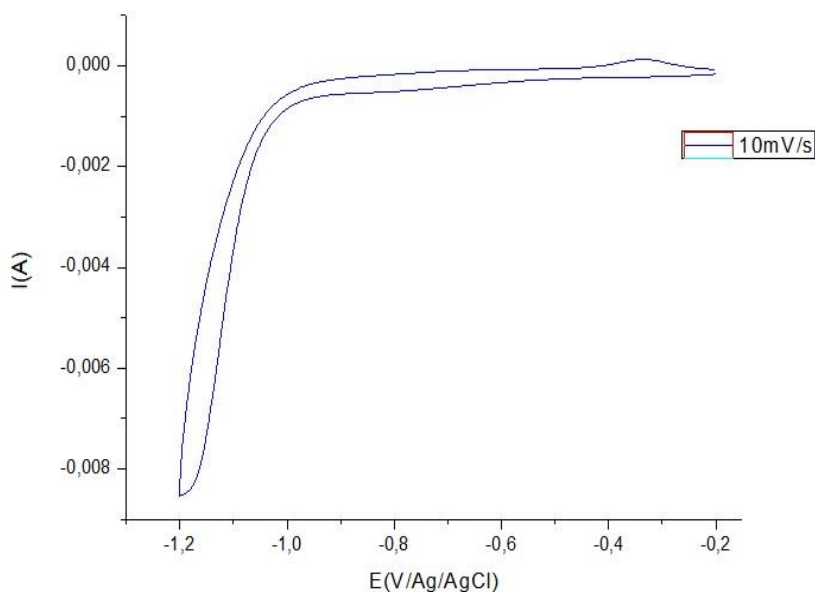


Figura 34. Voltamperograma cíclico del sistema H^+ -V(V) 11.36mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo a $\text{pH}=1.55$, a bajas velocidades de barrido.

4.1.3 Estudio electroquímico para el sistema H^+ -V(IV,V)

Para la caracterización electroquímica del sistema H^+ -V(IV,V) se fijó el pH en 1.5, el cual está asociado a la región de abundancia de la especie $\text{V}_2\text{O}_3^{3+}$, según el diagrama de distribución de especies citado anteriormente (**figura 9**).

En la **figura 35** se muestran los voltamperogramas cíclicos de este sistema en la región especificada, empleando bajas velocidades de barrido. Es posible notar la señal

de reducción que se presenta a un potencial aproximado $-1.3\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$. Sin embargo, con el incremento de la velocidad de barrido se puede observar la aparición de una señal de reducción tenue a $-1.0\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ aproximadamente y el desplazamiento de la segunda señal ($-1.3\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$) a potenciales negativos, posiblemente debido a reacciones químicas involucradas.^{51,52}

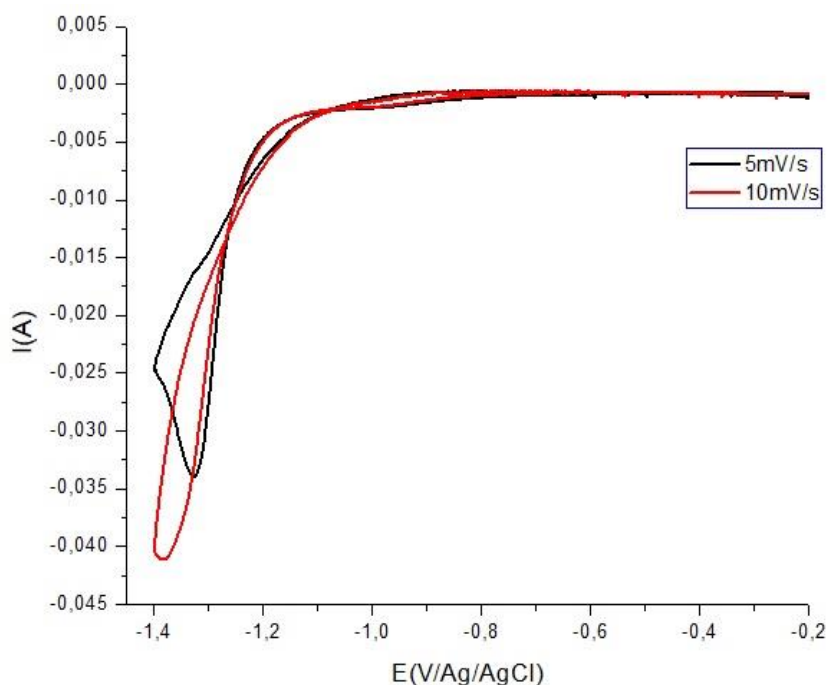


Figura 35. Voltamperograma cíclico del sistema $\text{H}^+ - \text{V}(\text{IV}, \text{V})$ 11mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo para un $\text{pH}=1.5$, a bajas velocidades de barrido.

Adicionalmente, en la **figura 36** se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos para el sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \text{VO}^{2+}$ a $\text{pH}=1.5$ y diferentes velocidades de barrido. En este caso, se puede observar que la señal de reducción a $-1.0\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ se hace más intensa a medida que aumenta la velocidad de barrido y se observa la misma señal de reducción a $-1.3\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$, la cual se hace más intensa y sufre desplazamiento a potenciales más negativos, típico en sistemas lentos. A velocidades de barrido mayores

a 25mV/s comienza a observarse una señal de oxidación con un potencial de aproximadamente -0.20 V/Ag/AgCl.

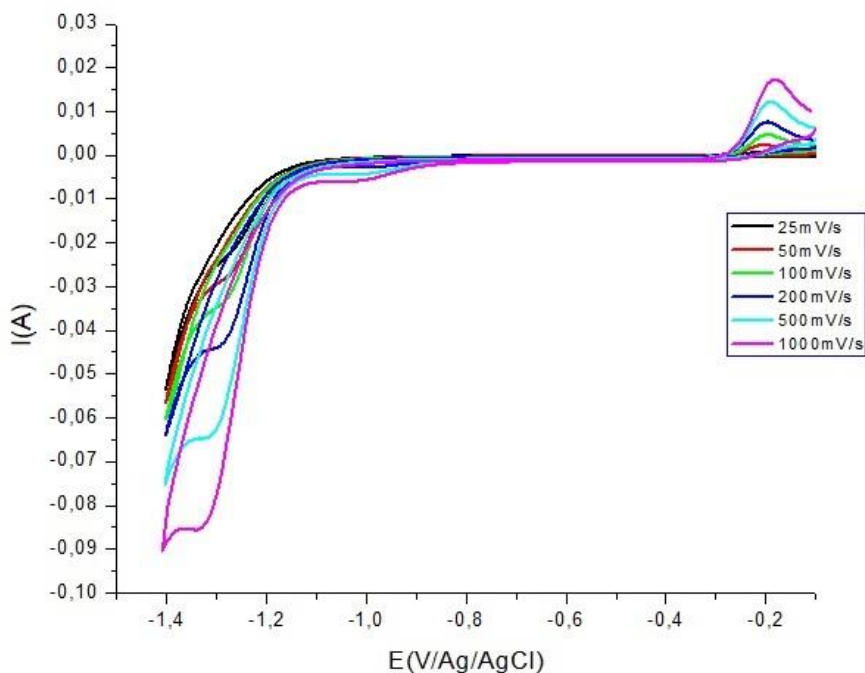


Figura 36. Voltamperogramas cíclicos del sistema $H^+ - V(IV, V)$ 11mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo a $pH=1.5$, a diferentes velocidades de barrido.

A partir de los datos de los voltamperogramas anteriores se construyó el gráfico i_p vs $v^{1/2}$, el cual se muestra en la **figura 37**. Se observa un cambio de pendiente de bajas velocidades a altas velocidades, lo que frecuentemente indica un cambio en el control del proceso electroquímico debido a reacciones químicas. Similarmente, se construyó el gráfico de $E_{p1/2}$ vs $\ln v$ (**figura 38**), en donde se muestra la dependencia del potencial de pico medio con la velocidad de barrido. Como en el caso anterior, el cambio de pendiente de la curva indica que existe un cambio en el control del proceso electroquímico.^{51,52}

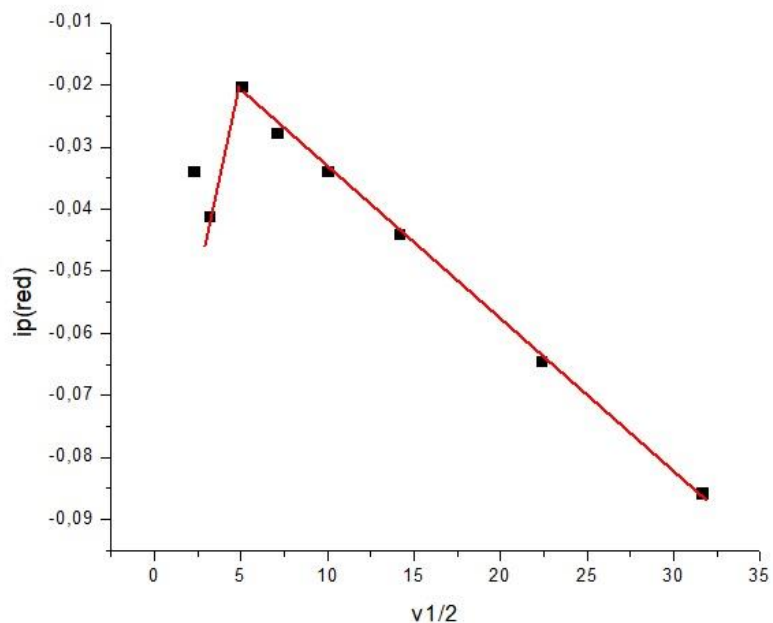


Figura 37. Gráfico de i_p vs $v^{1/2}$ para la señal de reducción a diferentes velocidades de barrido en el sistema $H^+ - V(IV, V)$ 11mM a $pH=1.5$.

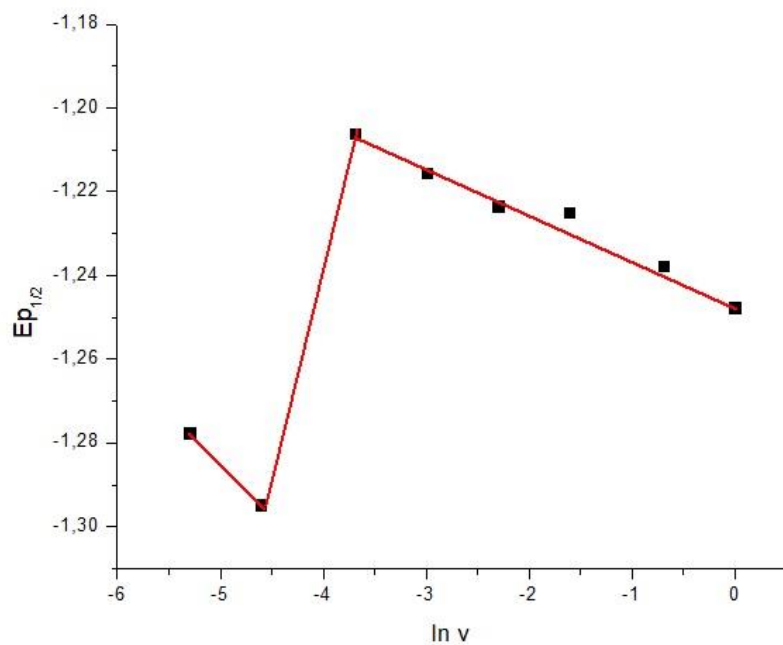


Figura 38. Gráfico de $E_{p_{1/2}}$ vs $\ln v$ para la señal de reducción a diferentes velocidades de barrido en el sistema $H^+ - V(IV, V)$ 11mM a $pH=1.5$.

De igual manera se construyó el gráfico i_p vs $v^{1/2}$ para la señal de oxidación que se observa a $pH=1.5$ y a un potencial aproximado de $-0.2V/Ag/AgCl$ a partir de $25mV/s$, como se muestra en la **figura 39**. En él se muestra un comportamiento lineal que es característico de procesos que están controlados por difusión. Por otro lado, en la **figura 40** se puede notar la dependencia del potencial de pico medio con la velocidad de barrido, en el cual también se observa un cambio de pendiente que es característico de procesos electroquímicos controlados por reacciones químicas.^{51,52}

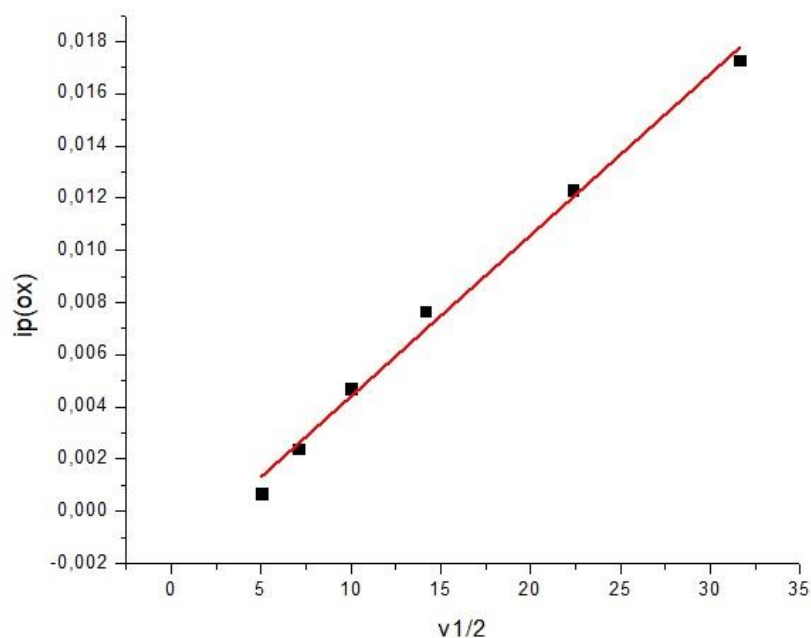


Figura 39. Gráfico de i_p vs $v^{1/2}$ para la señal de oxidación del sistema $H^+-V(IV,V)$ 11mM a $pH=1.5$.

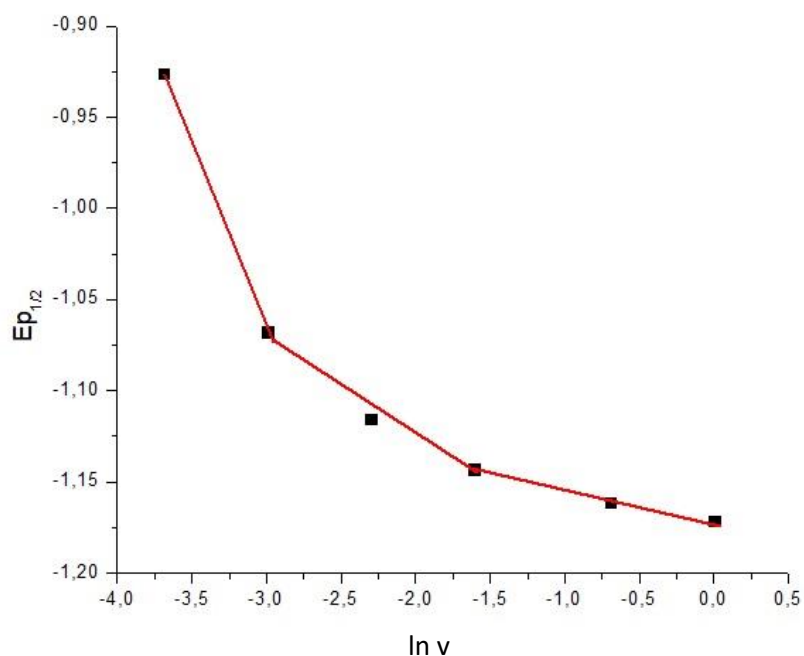


Figura 40. Gráfico de $E_{p1/2}$ vs $\ln v$ para la señal de oxidación para el sistema $H^+-V(IV,V)$ 11mM para $pH=1.5$.

Al comparar los sistemas $H^+-V(IV)$, $H^+-V(V)$ y $H^+-V(IV,V)$, podemos observar comportamientos similares en los tres casos, esto se puede atribuir a que en todos los casos los centros metálicos son oxo especies, y según el mecanismo propuesto en la **figura 33**, el paso determinante en la reducción del $V(IV)$ es la protonación del oxígeno oxo del vanadio. Esta protonación, según la propuesta, puede ocurrir tanto antes, como después de la transferencia electrónica, lo que hace que en estos sistemas las respuestas electroquímicas sean muy dependientes del pH , y que ambas vías compitan, generando los cambios de mecanismo que se pueden inferir de los cambios de pendiente en las curvas i_p vs $v^{1/2}$ y E_p vs $\log v$.

4.2 Estudio electroquímico para el sistema H^+ - α -alanina

Se realizó el estudio para el ligando en medio acuoso, empleando una velocidad de barrido de 50mV/s a $pH=2$ y 25mV/s a $pH=5.3$, regiones en las cuales se encuentran las especies en mayor abundancia, según los diagramas de distribución de especies anteriormente mencionados. En las **figuras 41** y **42**, se muestran los voltamperogramas cíclicos para dicho sistema. Se puede notar que en estas regiones de pH no se observan ningunas señales, lo que indica que dichas especies no son electroactivas.

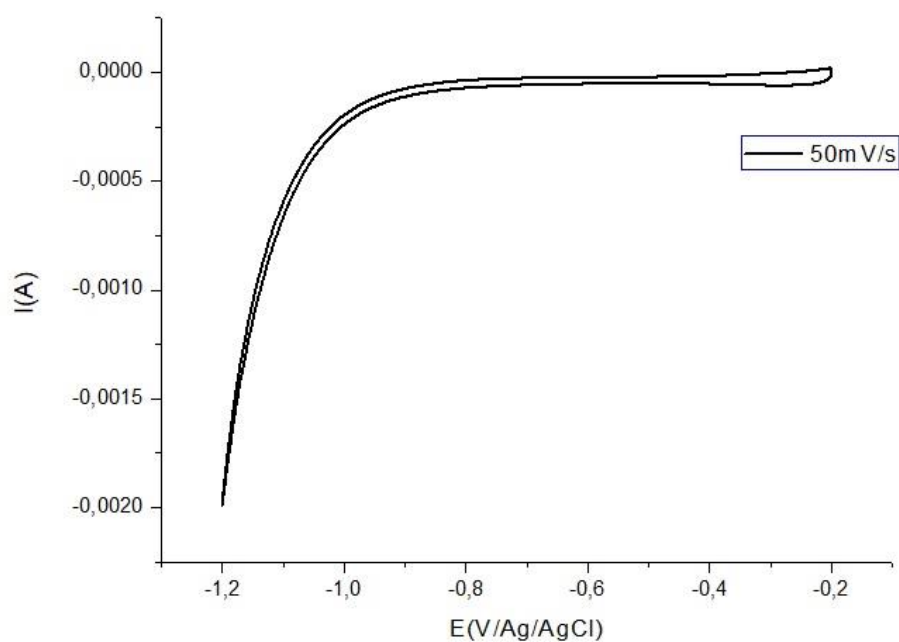


Figura 41. Voltamperograma cíclico del sistema H^+ - α -alanina 10mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo a $pH=2$, a 50mV/s.

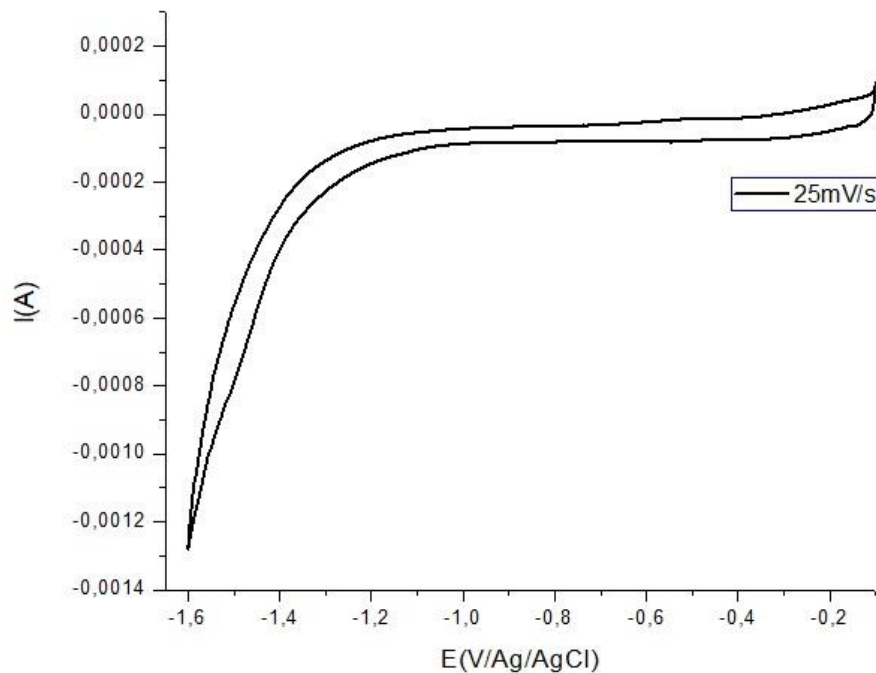


Figura 42. Voltamperograma cíclico del sistema H^+ - α -alanina 10mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo a $pH=5.3$, a 25mV/s.

4.3 Estudio electroquímico para el sistema H^+ -V(IV)-L, H^+ -V(V)-L y H^+ -V(IV,V)-L (L= α -alanina).

Para estos sistemas se establecieron las condiciones de trabajo según los diagramas de distribución de especies reportados en la bibliografía. En este trabajo se reporta el estudio electroquímico para la relación ligando:metal $R = 10$ debido que en ella se encuentran las especies en mayor abundancia. En el apéndice se muestran el resto de los voltamperogramas, para $R = 3, 5$ y 8 .

4.3.1 Estudio electroquímico del sistema H⁺-V(IV)-L (L= α -alanina) R=10

En la **figura 43** se muestran los voltamperogramas cíclicos para el sistema H⁺-V(IV)- α -alanina a diferentes pH y a una velocidad de barrido de 200mV/s. Se puede notar una señal de reducción a un potencial de -1.30V/Ag/AgCl que se desplaza a potenciales más positivos a medida que aumenta el pH. Se observa, además, que a medida que el pH aumenta, el pico se hace menos intenso, lo que se evidencia en la disminución de i_p . Asimismo, se observa que a pH=2.9 hay una señal de oxidación a potencial de -0.16V/Ag/AgCl. De acuerdo a estos resultados y al diagrama de distribución de especies reportado por Oropeza²⁰ en 2013 (**figura 14**), a este pH se encuentran en mayor concentración las especies [HVOL]²⁺ y metal libre VO²⁺, por lo que las señales electroquímicas observadas en dichos voltamperogramas se atribuyen a la oxidación y reducción de estas especies, respectivamente.

Al comparar los voltamperogramas cíclicos del sistema H⁺-V(IV), **figura 27**, y los de este sistema, podemos notar la ausencia de la señal de reducción a -0.7 V/Ag/AgCl, esto puede atribuirse a que en la especie mayoritaria [HVOL]²⁺, no está favorecida la protonación previa sugerida en el mecanismo de la **figura 33**, en el paso C2.

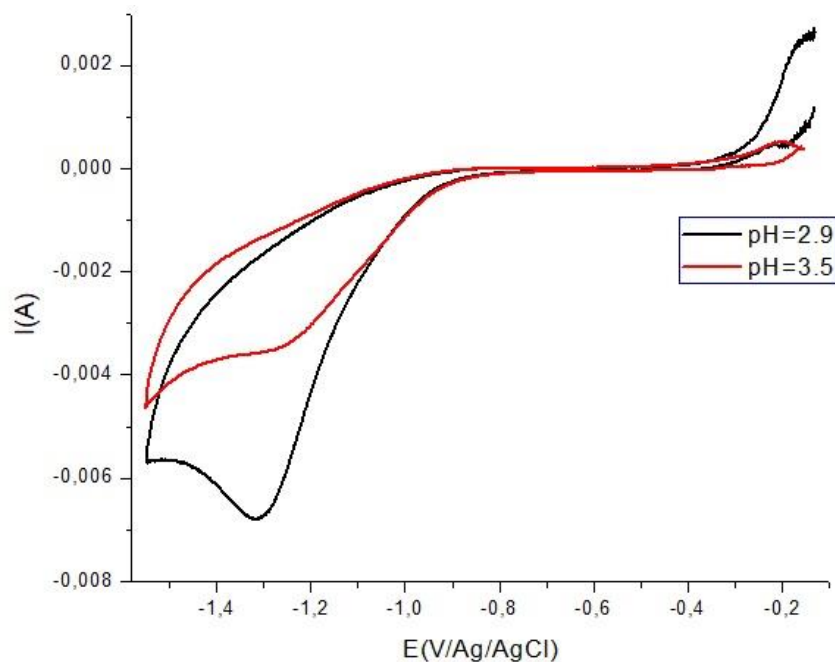


Figura 43. Voltamperograma cíclico del sistema H^+ -(IV)- α -alanina 5mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo a una velocidad de barrido de 200mV/s, para diferentes pH .

Por otro lado, en la **figura 44** se muestran los voltamperogramas obtenidos para este sistema a $pH=3.5$, a diferentes velocidades de barrido. En este caso, a bajas velocidades de barrido, se observa una señal de reducción a $-1.18V/Ag/AgCl$ que se hace más intensa y se desplaza a potenciales más negativos a medida que aumenta la velocidad de barrido. Esto indica que el proceso electroquímico experimenta un comportamiento a bajas velocidades de barrido y otro a velocidades de barrido altas, como se muestra en las **figuras 45** y **46**. Este comportamiento exhibido por el sistema H^+ -V(IV)- α -alanina suele asociarse a la presencia de reacciones químicas acopladas.^{51,52} Para la curva i_P vs $v^{1/2}$, **figura 45**, es importante notar que el cambio de pendiente ocurre a 100 mV/s, que en comparación con el sistema H^+ -V(IV), el cambio de pendiente ocurre a 50 mV/s. Esto indica que para el sistema H^+ -V(IV)- α -alanina la protonación del oxígeno

oxo del vanadio (C2 de la **figura 33**) está desfavorecida en comparación con el metal libre.

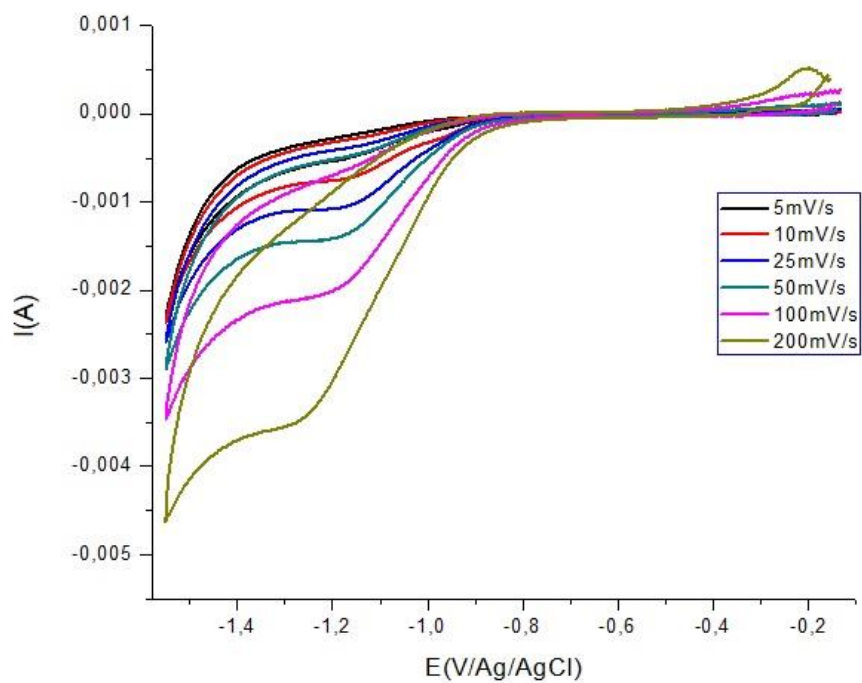


Figura 44. Voltamperograma cíclico del sistema $H^+-(IV)-\alpha$ -alanina 5mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo a $pH=3.5$, a diferentes velocidades de barrido.

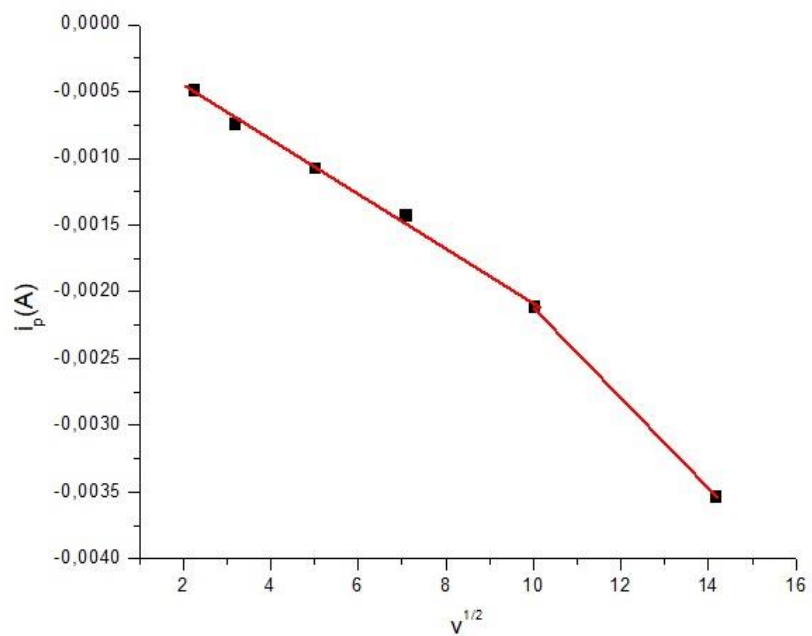


Figura 45. Gráfico de i_p vs $v^{1/2}$ para la señal de reducción para el sistema $H^+ - V(IV) - \alpha$ -alanina 5mM a $pH=3.5$.

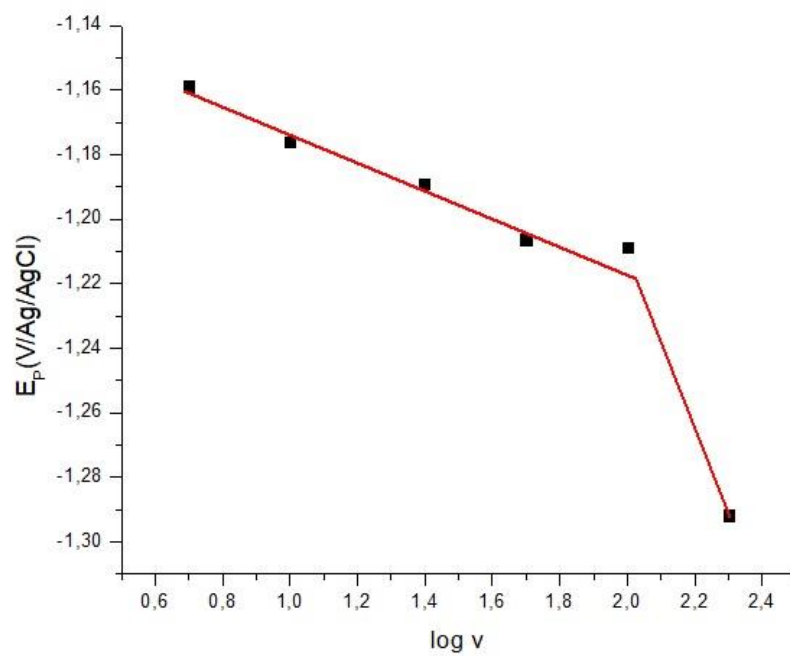


Figura 46. Gráfico de E_P vs $\log v$ para la señal de reducción a diferentes velocidades de barrido en el sistema H^+ -V(IV)- α -alanina 5mM a $pH=3.5$.

4.3.2 Estudio electroquímico del sistema H^+ -V(V)-L (L= α -alanina) R=10

Para este sistema se hizo el estudio electroquímico a $pH=4.1$, donde se encuentra mayoritariamente la especie VO_2L , reportada por Pérez en el año 2007.³⁴ En la **figura 47** se muestra el voltamperograma cíclico de este sistema a $pH=4.1$ y a bajas velocidades de barrido. A 10mV/s se puede observar una señal de reducción muy tenue a -1.14V/Ag/AgCl y una de mayor intensidad a -1.50 V/Ag/AgCl, mientras que a 5mV/s solo se observa la señal de reducción a -1.50 V/Ag/AgCl, en el barrido de retorno se observa otra señal de oxidación a -1.34V/Ag/AgCl. Para explicar el cambio notorio entre los voltamperogramas del ion libre y los de este sistema, se debe considerar lo propuesto en el mecanismo de la **figura 33**, donde en ambos casos, es importante la protonación del oxígeno oxo del ion vanadilo. No es adecuado comparar dos voltamperogramas cíclicos tomados en condiciones de pH tan diferentes. Otro aspecto importante es que, según el diagrama de distribución de especies de la **figura 15**, la especie VO_2L no solo es la especie mayoritaria. El comportamiento reflejado el voltamperograma es atribuido únicamente la contribución de dicha especie.

De igual manera, en la **figura 48** se muestran los voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido, a $pH=4.1$. En este se puede observar cómo la primera señal de reducción tenue se desplaza hacia potenciales más negativos, similar al comportamiento que exhibe la señal de retorno. Se podría decir que este comportamiento es característico de sistemas lentos.^{51,52}

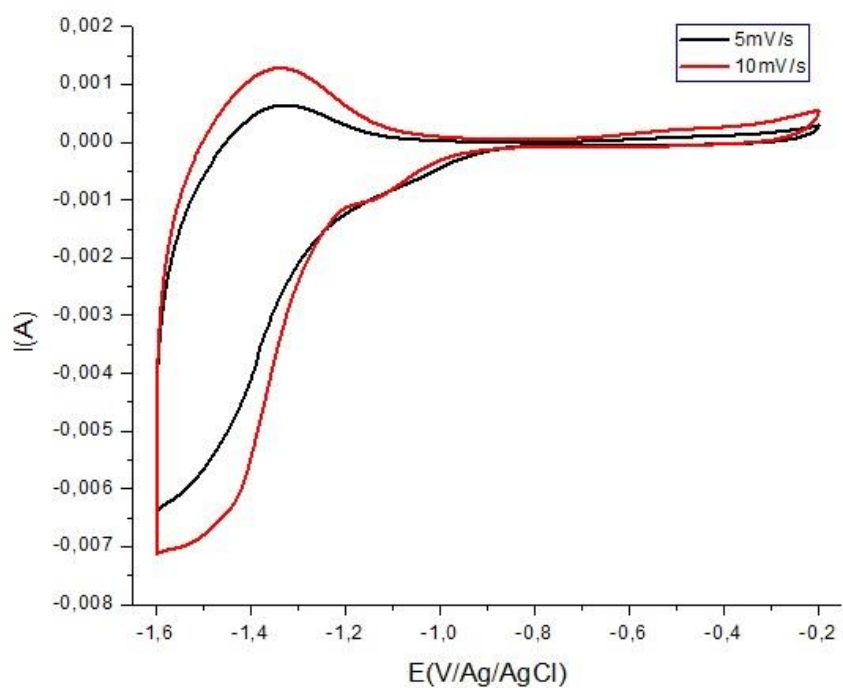


Figura 47. Voltamperograma cíclico del sistema $H^+(V)$ - α -alanina 5mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo a $pH=4.1$, a bajas velocidades de barrido.

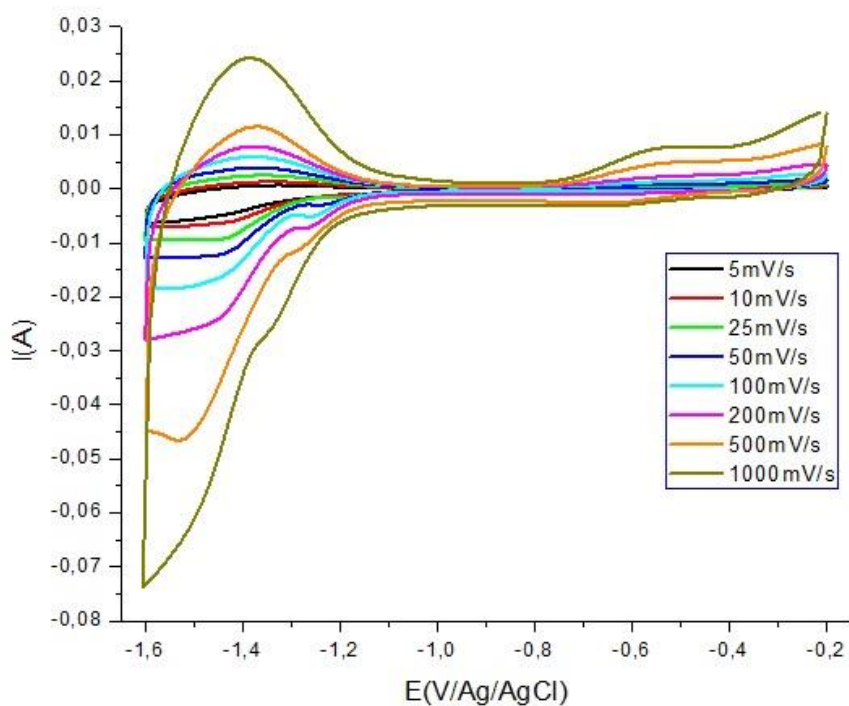


Figura 48. Voltamperograma cíclico del sistema $H^+-(V)-\alpha$ -alanina 5mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo a $pH=4.1$, a diferentes velocidades de barrido.

4.3.3 Estudio electroquímico del sistema $H^+-(IV,V)-L$ ($L= \alpha$ -alanina) $R=1$

Para este sistema se escogió la región de $pH=2$, en la cual se encuentra presente la especie $[H(HV_2O_3)L]^{4+}$ en mayor proporción, reportada por Flores en el año 2014.¹⁰ En la **figura 49**, se muestra el voltamperograma cíclico para este sistema a $pH=2$ y a bajas velocidades de barrido. En ella se puede observar las señales de reducción a un potencial aproximado de $-1.20V/Ag/AgCl$, que se hace más intensa y se desplaza a potenciales más negativos. Por otro lado, se observa un riso que es típico de sistemas catalíticos, la ausencia de la señal a $-0.70 V/Ag/AgCl$ podemos atribuirlo a que la especie mayoritaria $[H(HV_2O_3)L]^{4+}$ ya se encuentra protonada, por lo que en este caso particular el camino CE propuesto en el mecanismo de la **figura 33**, que usamos por analogía, está favorecido frente al EC.

De manera similar, se muestra el voltamperograma cíclico para dicho sistema, a diferentes velocidades de barrido (**figura 50**). Se pueden observar las señales de reducción descritas anteriormente, las cuales se hacen más intensas y se desplazan a potenciales más negativos a medida que la velocidad de barrido aumenta. Adicionalmente, se puede observar que a partir de $25mV/s$ comienza a aparecer una señal de oxidación a aproximadamente $-0,24V/Ag/AgCl$, la cual se hace más intensa a medida que v aumenta. Cabe destacar que esta señal de oxidación se mantiene a un potencial similar hasta $50mV/s$, la cual se desplaza a potenciales más positivos a partir de $100mV/s$.

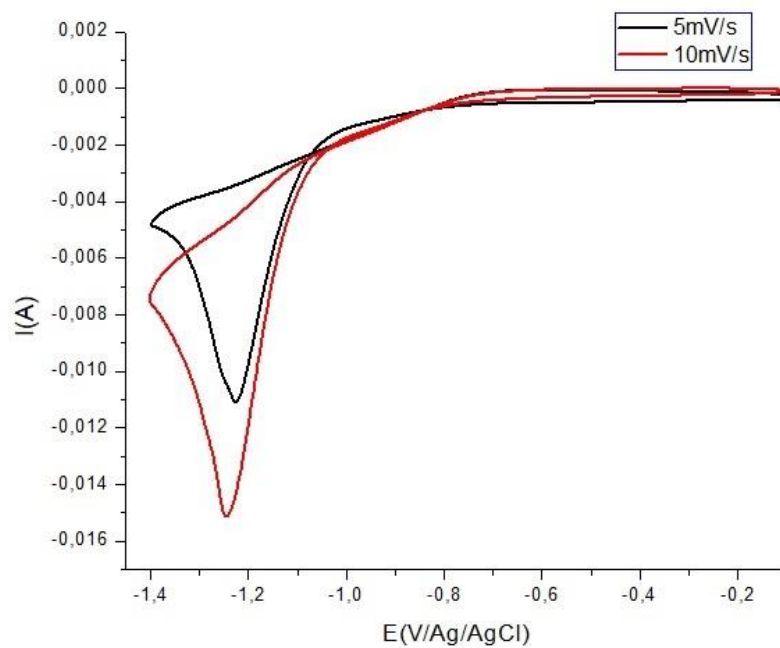


Figura 49. Voltamperograma cíclico del sistema H^+ -(IV,V)- α -alanina 6mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo para $pH=2$, a bajas velocidades de barrido.

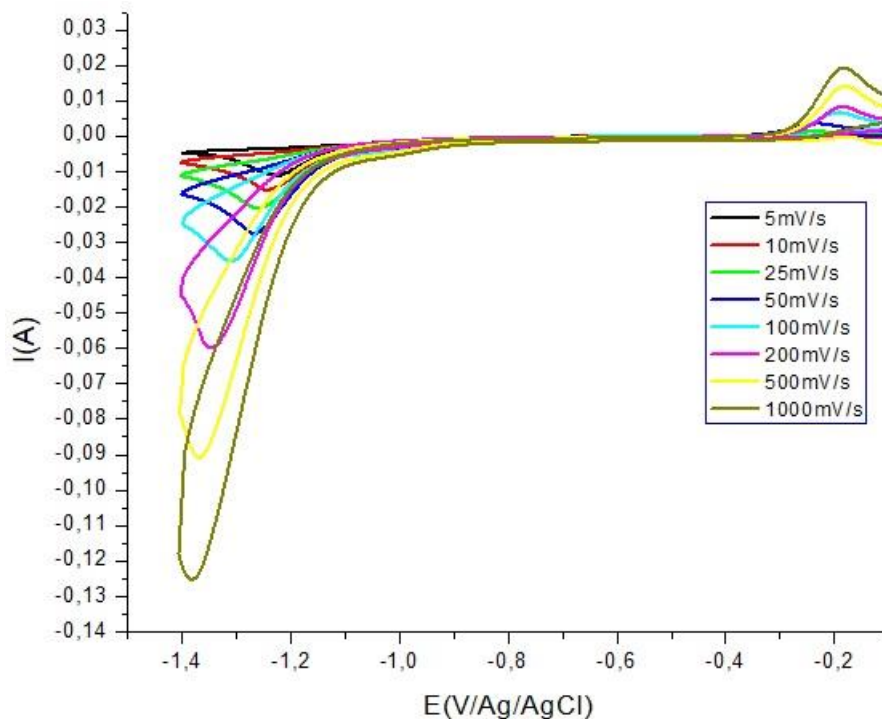


Figura 50. Voltamperograma cíclico del sistema $H^+-(IV,V)-\alpha$ -alanina 6mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo a $pH=2$, a diferentes velocidades de barrido.

Con los datos extraídos de la **figura 50**, se construyeron los gráficos i_P vs $v^{1/2}$ y E_P vs $\log v$ para las señales de reducción y oxidación mostradas. En la **figura 51**, para la señal de reducción, se puede ver la dependencia lineal que tiene la corriente de pico con la velocidad de barrido, lo que se atribuye a sistemas que están controlados por difusión. La carencia de un cambio de pendiente podemos atribuirlo de igual modo al hecho de que la especie mayoritaria en el sistema ya se encuentre protonada. Por otro lado, en la **figura 52** se puede notar un cambio en el pendiente de la curva de E_P vs $\log v$, lo que puede atribuirse a un cambio en el control del proceso electroquímico debido a reacciones químicas involucradas.^{51,52}

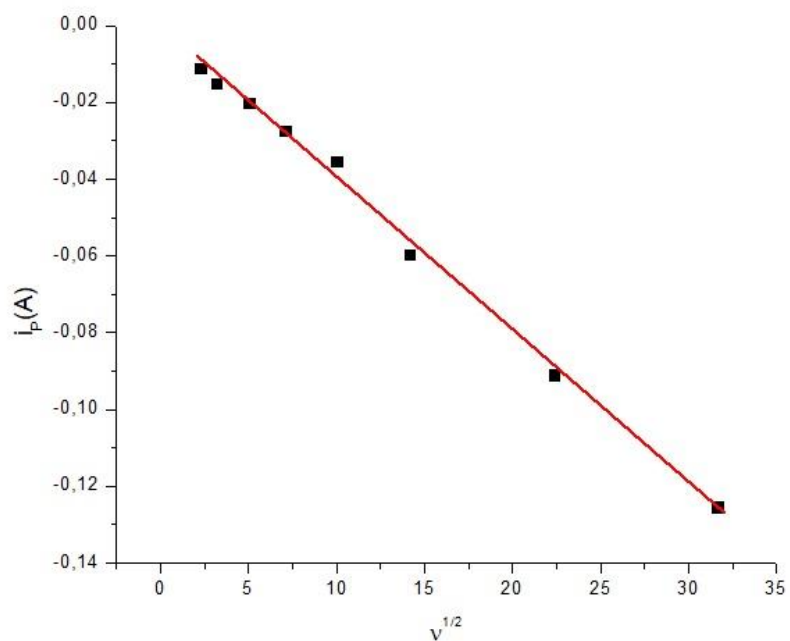


Figura 51. Gráfico de i_p vs $v^{1/2}$ para la señal de reducción del sistema $H^+-V(IV,V)-\alpha$ -alanina 6mM a $pH=2$.

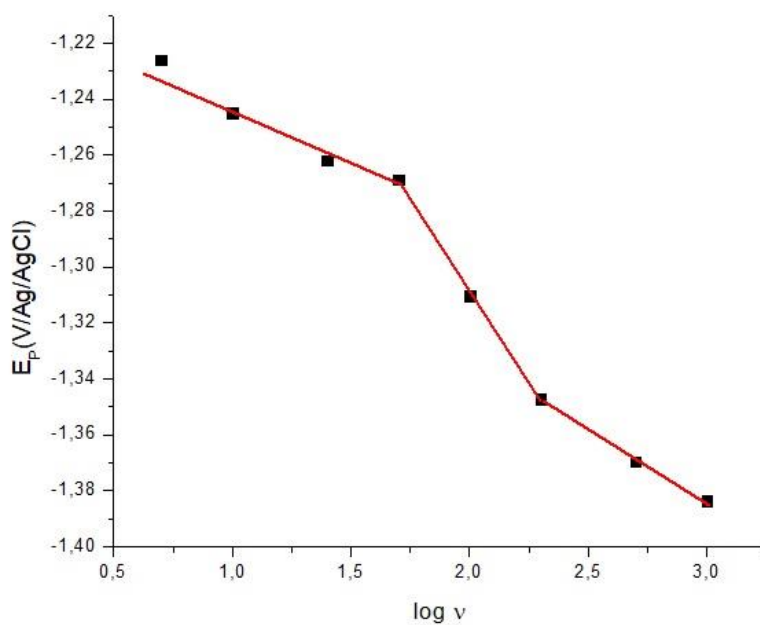


Figura 52. Gráfico de E_p vs $\log v$ para la señal de reducción a diferentes velocidades de barrido en el sistema $H^+-V(IV,V)-\alpha$ -alanina 6mM a $pH=2$.

Con respecto a la señal de oxidación, en la **figura 53** se observa el comportamiento cuasi lineal que tiene la corriente de pico con la velocidad de barrido, en el cual se puede notar un ligero cambio en la pendiente de la curva. En la **figura 54** se muestra el cambio de pendientes en la curva del potencial de pico en función del $\log v$. Ambos comportamientos se atribuyen a la presencia de reacciones químicas. Recordemos que no necesariamente la especie $[H(HV_2O_3)L]^{4+}$, al reducirse, genera complejos estables con el ligando, por ende, el cambio en la respuesta puede atribuirse a la oxidación de nuevas especies, que por residencia temporal, dependiente de la velocidad de barrido, pueden estar presentes mayoritariamente en la cercanías del electrodo y sus reacciones de oxidación pueden ocurrir a potenciales diferentes.

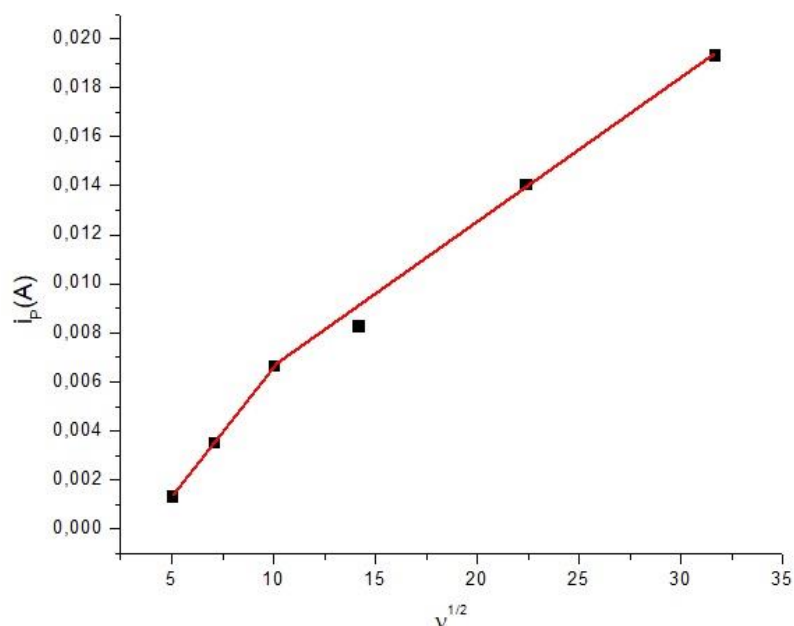


Figura 53. Gráfico de I_p vs $v^{1/2}$ para la señal de oxidación para el sistema H^+ -V(IV,V)- α -alanina 6mM a $pH=2$.

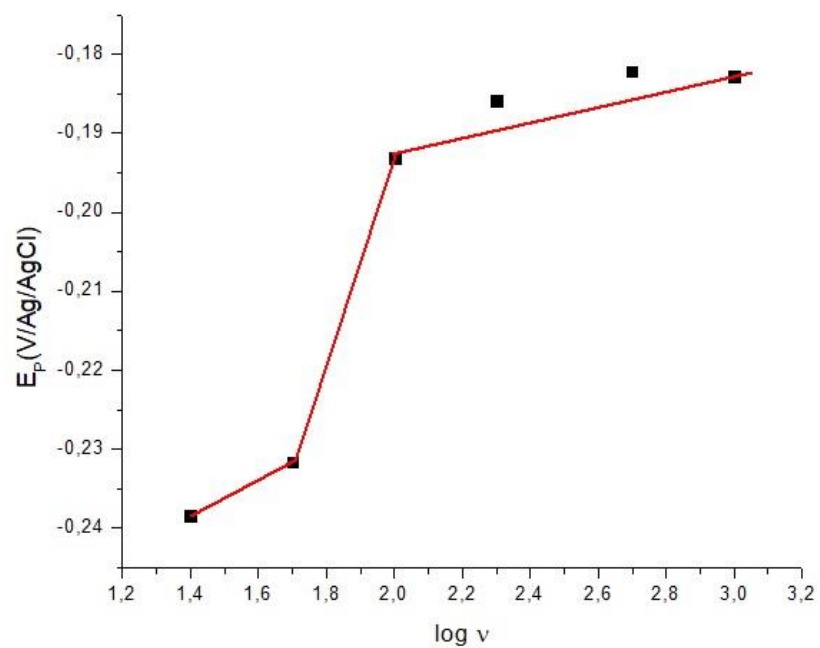


Figura 54. Gráfico de E_p vs $\log \nu$ para la señal de oxidación del sistema H^+ -V(IV,V)- α -alanina 6mM a $pH=2$.

5. CONCLUSIONES

- La α -alanina no es electroactiva en nuestras condiciones de trabajo.
- La respuesta electroquímica de los sistemas H^+ -V(IV), H^+ -V(V), H^+ -V(IV,V), H^+ -V(IV)- α -alanina, H^+ -V(V)- α -alanina, H^+ -V(IV,V)- α -alanina, mediante voltamperometría cíclica depende de la especie mayoritaria presente en cada condición de pH.
- Todos los sistemas estudiados mostraron un comportamiento cuasi-reversible, con reacciones químicas involucradas.
- El mecanismo operante en la reducción electroquímica de V(IV), V(V) y V(IV,V), puede ocurrir en dos vías, una EC y otra CE, en donde en ambas vías está involucrada una reacción de protonación.
- El mecanismo operante en la reducción electroquímica de V(IV), V(V) y V(IV,V), en los sistemas H^+ -V(IV)- α -alanina, H^+ -V(V)- α -alanina, H^+ -V(IV,V)- α -alanina, es similar al propuesto para los iones libres, donde la vía CE se favorece cuando en el sistema existen mayoritariamente especies protonadas.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. Cotton, G. Wilkinson. Química Inorgánica Avanzada, Cuarta Edición. Editorial Limusa, México, pp 855-865. (2008).
2. J. Guevara García. Una semblanza de la química biorgánica del vanadio. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. México (1996).
3. B. M., Weckhuysen, D. E. Keller, Catal. Today, Vol. 78, pp. 25-26 (2003).
4. G. Rayner-Canham, Química Inorgánica Descriptiva, Segunda edición, Prentice Hall, México, p. 461 (2000).
5. Ch. Baes, R. Mesmer, The Hydrolysis of cations, Jhon Willey & Sons, Nueva York, p. 199 (1976).
6. R.H. Petrucci, W.S. Harwood, F. G. Herring. Química General. Décima Edición. Editorial Prentice Hall, Madrid, p. 1047 (2011).
7. P. Pourbaix, Atlas of Electrochem. Equilibria in Aqueous Sol. Quinta Edición. Editorial Pergamon Press, p. 240 (1966).
8. C. Miralles, Contribución al Estudio de los Vanadatos en Medio Alcalino, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (1968).
9. D. Richens, C. Chem, The Chemistry of Aqua Ions. John Willey and Sons, New York, pp. 197-201, (1976).

10. H. Flores, *Estudio de la formación de complejos valencia mixta V(IV,V) con la α -alanina por medio de medidas de fuerzas electromotrices (KCl 3.0M, 25°C)*, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (2014).
11. S. Mateo, F. Brito, *An. Fis. Quim.*, 68, 37 (1972).
12. J. Selbin, L.H. Holmes, S.P. McClynn, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 1359. (1963).
13. M. Blanco, *Contribución al estudio electroquímico de los sistemas $H^+V(IV/V)-C$ (C=Glicina, Valina y α -Alanina) en KCl 3.0M a 25°C*, Trabajo de grado de Maestría, Facultad de Ciencias, UCV (2016).
14. G. García, *Estudio de la formación de complejos de vanadio valencia mixta (IV-V) en el sistema H^+ -Lisina (KCl 3.0M, 25°C)*, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (2016).
15. F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, Editorial Limusa, México. pp. 841-849. (1975).
16. M.L. Araujo, *Termoquímica del Vanadio (V) en Solución*, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, UCV (1991).
17. J. Lugo, *Estudio de los complejos de valencia mixta de V(IV,V). Sistema $V_2O_3^{3+}-\Phi$ -alanina (KCl 3.0M, 25°C)*, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (2010).
18. M.L. Araujo, *Complejos del ion de valencia mixta, $V_2O_3^{3+}$ con los Acidos Nitrilotriacético (NTA), Nitrilodiacéticopropiónico (NDAP), Nitrilotripropiónico (NTP)*

e Iminodiacético (IDA), empleando KCl 3.0 M a 25 °C, Trabajo de Ascenso, Facultad de Ciencias, UCV (2002).

- 19.L. Wade, Química Orgánica, Quinta Edición. Editorial Pearson, Madrid. pp. 1114-1122. (2004).
- 20.Y. Oropeza, *Estudio del sistema H⁺-V(IV)- α-alanina (KCl 3.0M a 25°C)*. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (2013).
- 21.F. Carey, Química Orgánica, Tercera Edición, Editorial Mc Graw Hill, España. p. 1052. (1999).
- 22.A Lehninger, Bioquímica, Séptima Edición, Ediciones Omega S.A, Barcelona (1983) y Bioquímica: Las bases moleculares de la estructura y función celular. Ediciones Omega Casanova, Barcelona (1973).
- 23.J.McMurry, Química Orgánica. Octava Edición, Editorial Cengage Learning, México. pp. 1044-1052. (2012).
- 24.C. Bautista, *Estudios de formación de complejos ternarios entre el sistema vanadio (III)-Ácido dipicolínico y los aminoácidos prolina, glicina, α-alanina y β-alanina*. Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (2010).
- 25.H. Horton, L. Moran, R. Ochs, J. Rawn y K. Scrimgeour, Bioquímica, Editorial Prentice-Hall Hispanoamericana, México (1995).
- 26.L. Petit, K. Owell, Stability constants database, IUPAC and Academic Software, Londres (1999).

27. 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)*, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (2004).
28. D. J. Perkin, *Biochem. J.*, 51 487 (1952).
29. O. Farooq, *J. Electroanal. Chem.*, 24 464-467 (1970).
30. C. Pessoa J., R.L. Marqués, L.F. Vilas Boas., *Polyhedron*, 7, 14, 1245 (1988).
31. G Nazmutdinov, V. G. Shtyrlin, *Zhur.Neorg.Khim.*, 39, 9, 1510-1516 (1994).
32. F.Gharib, K. Zare, S. Khorrami, *J. Chem. Eng. Data*, 40,186 (1995).
33. A. Tracey, J. Jarwal, *Inorg. Chem.*, 32, 4235 (1993).
34. A. Pérez, *Complejos de V(V). Sistema VO_2^+ - α -alanina (KCl 3.0 M, 25°C)*, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (2007).
35. J. Wang, *Analytical Electrochemistry* Second Edition; WILEY-VCH, New York (2000).
36. F. Skoog, J. Holler, T.A. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*, 5ta Ed., Editorial Mc Graw-Hill España (2001).
37. J. Contreras, *Caracterización electroquímica de los complejos de V(III), V (IV), V(V) – salen y ensayos de sus posibles propiedades electrocatalíticas sobre*

moléculas orgánicas sencillas, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (2008).

38. A.J. Bard, *Electrochemical methods fundamentals and applications*, 1ª edic. John Wiley & sons. New York (1980).
39. S. Menolasina, *Fundamentos y Aplicaciones de Electroquímica*. Fundacite Mérida-Venezuela. (2004).
40. D. R. Crow, *Principles and Applications of Electrochemistry* Fourth Edition, Blackie Academic and Professional, Londres (1996).
41. M. Sosa, *Puesta a punto de un método para la caracterización de ligandos del tipo ácidos carboxílicos en medio acuoso, empleando la técnica de voltamperometría cíclica*, Pasantía, Facultad de Ciencias, UCV (2009).
42. R. Greef, Peat, R., Peter, L. M., Pletcher, D., J. Robinson. *Instrumental Methods in Electrochemistry*, John Wiley & sons, New York (1985).
43. R. Chang, *Electroquímica, Química*, Novena Edición, McGraw Hill, pp. 1100 (2007).
44. Southampton Electrochemistry Groups, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood Limited, (1985).
45. J. Heyrovski, Shikata M., *Rec. Trav. Chem.* 44, 496 (1925).
46. Th. Riechel, D.T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, 14, 8, 1869 (1975).

47. A. Friedrich, H. Hefele, W. Mickler, A. Mönner, E. Uhlemann, F. Scholz, *Electroanalysis*, 10, 4, 244 (1998).
48. R. Dinda, P. Sengupta, S. Ghosh, Th. C.W. Mak, *Inorg. Chem.*, 41, 1684-1688 (2002).
49. A.H. Kianfar, S. Mohebbi, *J. Iran. Chem. Soc.*, vol. 4, No. 2, pp. 215-220 (2007).
50. G. Salcedo, *Estudio Electroquímico del complejo de valencia mixta tris-acetilacetato)(2,2' bipyridina)trioxo-divanadio (IV,V) $V_2O_3(acac)_3(bipi)$* , Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias, UCV (2007).
51. A. Bard and L. Faulkner. *Electrochemical methods*. 2da edición, Jhon Wiley & Son, INC. pp 236. (2001).
52. A. Bott, *Characterization of chemical reactions coupled to electron transfer reactions using cyclic voltammetry*. *Current Separations* 18:1. p. 9-16. (1999).
53. R. S. Nicholson, and Irving. Shain. *Theory of Stationary Electrode Polarography. Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems Anal. Chem.*, 1964, 36 (4), pp 706–723
54. E. Gileadi and U. Eisner, *J. Electroanal. Chem.* 28, 81 (1981).
55. H. Matsuda and Y. Ayabe, *Z. Electrochem.*, 59, 494 (1955).
56. M. Sosa, *Especiación y electroquímica de los sistemas H^+ -V(IV)-Ácido Ascórbico y H^+ -V(IV)-Ácido Cítrico*. Trabajo de Grado de Maestría, Escuela de Química, USB (2018).

7. APÉNDICE

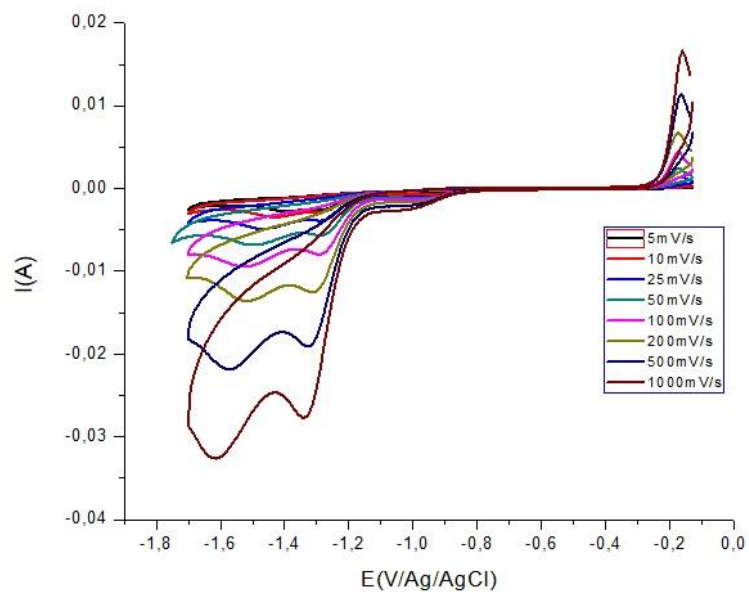


Figura A1. Voltamperograma cíclico del sistema $H^+-(IV)-\alpha$ -alanina 5mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo a $pH=2.5$, a diferentes velocidades de barrido. ($R=3$)

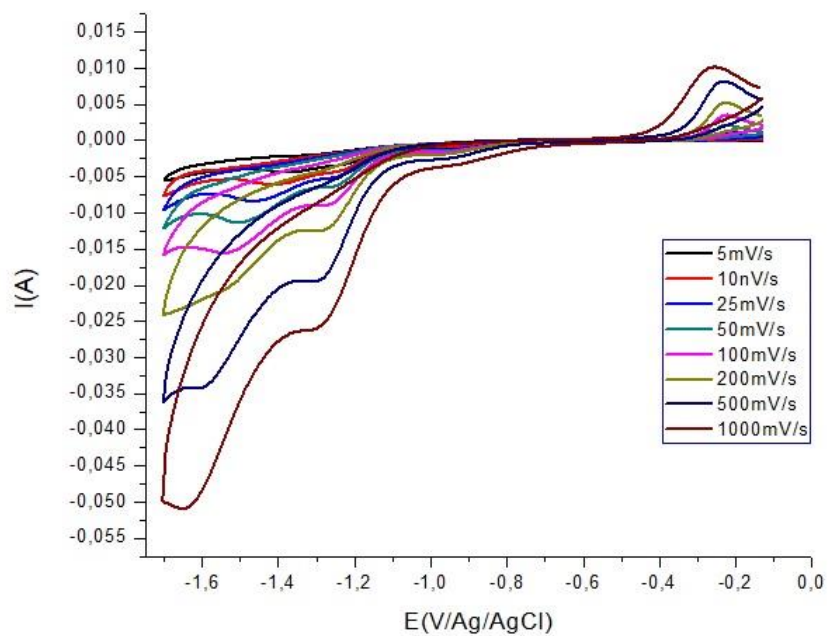


Figura A2. Voltamperograma cíclico del sistema H^+ -(IV)- α -alanina 5mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo a $pH=2.4$, a diferentes velocidades de barrido. ($R=5$)

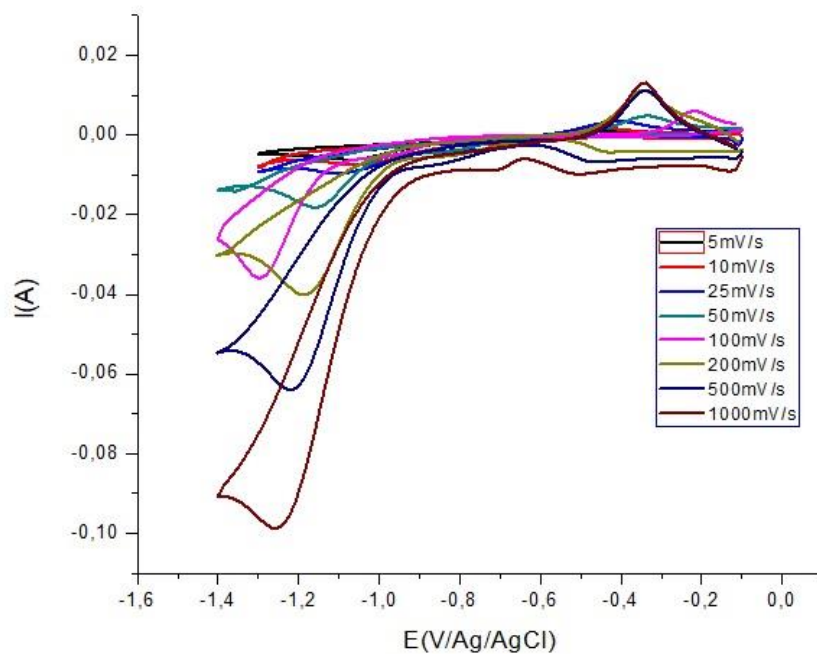


Figura A3. Voltamperograma cíclico del sistema H^+ -(IV,V)- α -alanina 6mM empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo a $pH=2.5$, a diferentes velocidades de barrido. ($R=8$)

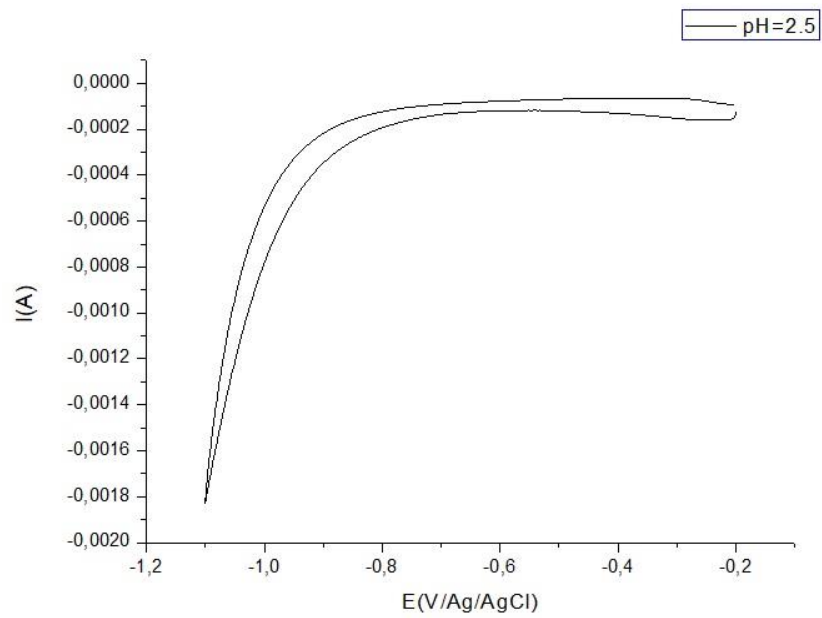


Figura A4. Voltamperograma cíclico de KCl 3.0M empleando electrodo de mercurio como electrodo de trabajo a $pH=2.5$, a 50mV/s.