

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



**ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DE MOLIBDENO (VI) CON
AMINOACIDOS, MEDIANTE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES.**

SITEMA H^+ -Mo(VI)-LISINA (NaCl 1,0M / 25 °C)

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

Caracas, Mayo 2015

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

ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DE MOLIBDENO (VI) CON AMINOACIDOS, MEDIANTE MEDIDA DE FUERZAS ELECTROMOTRICES.

SISTEMA H^+ -Mo(VI)-LISINA (NaCl 1,0M / 25 °C)

Presentado por el Br. Julián Jaramillo Ángel, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química

Dra. Mary Lorena Araujo

(Tutor)

Dr. José Daniel Martínez

(Tutor)

Dr. Manuel Caetano

(Jurado)

Dr. Vito Lubes

(Jurado)

Yo Dr. Mary Lorena Araujo y Dr. José Martínez, Profesores Investigadores Titular y Asistente del Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela (UCV).

Certificamos que, el presente seminario de Investigación, titulado:

ESTUDIO DE LA FORMACION DE COMPLEJOS DE MOLIBDENO (VI) CON AMINOACIDOS, MEDIANTE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES.

SITEMA H^+ -Mo(VI)-LISINA (NaCl 1,0M / 25 °C)

Que presenta el Br. Jaramillo A. Julián, C.I. 15.932.333, ha sido revisado por nosotros y el mismo cumple con los requisitos establecidos en las normativas internas de la CTEG de la Escuela de Química y por ello autorizamos su presentación.

Dra. Mary Lorena Araujo

(Tutor)

Dr. José Daniel Martínez

(Tutor)

RESUMEN

En el presente trabajo se estudiaron los siguientes sistemas:



por medio de medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ a 25 °C y en NaCl 1.0 M como medio iónico inerte.

El análisis de los datos en equilibrio expresados según las funciones, $\theta_C(pH)$, $\theta_B(pH)$, $\theta_{Cr}(pH)$, $\theta_{Br}(pH)$ y $E(V)$, fue realizado empleando los programas de mínimos cuadrados LETAGROP y LETAGROP/FONDO, obteniéndose los valores de las constantes en términos de $\log \beta_{por}$ para la protonación de la lisina y de los complejos del sistema H^+ -Mo(VI)-lisina.

Tabla I. Constantes de protonación, en términos de $\log \beta_{por}$ y valores de pK_a calculados, para el sistema H^+ -lisina obtenidas en el nivel C^- , en NaCl 1M, a 25 °C, mediante medidas de $emf(H)$.

Modelo	$\log \beta_{por} (3\sigma)$	pK_a
$\text{C}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HC}$	10.11(6)	10.11(2)
$\text{C}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}^+$	19.60(3)	9.49(9)
$\text{C}^- + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{C}^{2+}$	22.24(4)	2.64(7)
$\sigma(\theta_C)$	0.035	

Especies	pqr	$\log \beta_{pqr} (3\beta)$				
		θ_c	θ_b	θ_{cf}	θ_{bf}	E
$[\text{H}_2\text{MoO}_3\text{C}]^+$	2 1 1	22.97(1))	22.96(1)	22.76(5)	21.71(9)	23.12(9)
$[(\text{OH})_2(\text{MoO}_3)_2\text{C}_2]^{4-}$	-2 2 2	10.67(3))	10.43(6)	~ 8.9	9.0<9.3	10.5<10.7
$[(\text{OH})(\text{MoO}_3)_2\text{C}]^{2-}$	-1 2 1	14.19(6))	14.04(6)	12.9<13.3	13.2<13.4	14.27(7)
$\sigma(\theta_c)$		0.046				
$\sigma(\theta_b)$			0.136			
$\sigma(\theta_{cf})$				0.103		
$\sigma(\theta_{bf})$					0.180	
$\sigma(E)$						6.21

Tabla 7. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ para el sistema H^+ -Mo(VI)-lisina, en NaCl 1.0 M a 25 °C.

Agradecimientos

No es posible llevar a cabo cualquier actividad en un tiempo limitado; y con un objetivo tan vivaz como la concreción de nuestras aspiraciones e ideales, sin contar con la esencial participación de múltiples factores organizativos y personales que nos suministren la guía, materiales, métodos y dictámenes que nos conduzcan exitosamente al fin que tratamos de alcanzar.

Motivados por este concepto, quiero manifestar mi gran deuda de gratitud por las oportunas sugerencias, la comprensión y ayuda científica, que en forma incondicional, honesta y oportuna tuvieron deferentemente en este trabajo la Doctora Mary Lorena Araujo y el Doctor José Daniel Martínez, puntales esenciales para el resultado final.

Merecen también un pleno y sensible agradecimiento, mis padres, quienes en todo momento me han inculcado la aspiración, el entendimiento, la percepción y el respeto, valores presentes en mi desarrollo personal.

INDICE

1. INTRODUCCION	1
1.1 Generalidades del Molibdeno	2
1.2 Química del molibdeno (VI) en disolución acuosa	7
1.3 Aminoácidos	9
1.3.1 Lisina	11
1.4 Complejos de Mo(VI) con la lisina	14
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	15
2.1 Constantes de estabilidad	16
2.2 Ley de acción de masas	17
2.3 Análisis de datos en el equilibrio	19
2.4 Medidas de fuerzas electromotrices <i>emf</i> (H)	24
3. OBJETIVOS	26
3.1 Objetivo general	27
3.2 Objetivos específicos	27
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	28
4.1 Reactivos y disoluciones	29
4.2 Instrumentos de medida	30
4.3 Procedimiento de medida	31
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
5.1 Sistema H ⁺ -lisina	34
5.2 Sistema H ⁺ -Mo(VI)-lisina	37
6. CONCLUSIONES	48
7. BIBLIOGRAFÍA	50

Símbolos

<i>emf</i> (H)	Medida de fuerza electromotriz (EV)
E	Potencial (mV), pila REF // S /EV
E ₀	Potencial estándar de la pila (mV) REF // S /EV
J	Constante relacionada con el potencial de difusión en la unión líquida
REF	Semipila de referencia
EV	Electrodo de vidrio
{H}	Disolución de ácido fuerte
{OH}	Disolución de base fuerte
{mi}	Medio iónico inerte, NaCl 1.0 M

C_{pqr}	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r)
h, b, c	Concentración en equilibrio de H^+ , MoO_4^{2-} , Lisina
H, B, C	Concentraciones totales (analíticas) de H^+ , MoO_4^{2-} , lisina
β_{pqr}	Constante de estabilidad para un complejo (p, q, r)
M	moles/L
mM	milimoles/L
T	Disolución titulante
U	Suma de mínimos cuadrados
pH	$-\log h$
pK_a	$-\log\left(\frac{[H_{p-1}C] * h}{[H_p C]}\right)$
σ (σ)	Desviación estándar $\sigma = \sqrt{U / (Ns * Np - Nk)}$
Ns	n° de experimentos
Np	n° de puntos en un experimento
Nk	n° de complejos
θ_B, θ_C	n° medio de H^+ asociados por mol de metal o del ligando

1. Introducción

1.1 Generalidades del molibdeno

El disulfuro de molibdeno es un mineral negro, blando, muy parecido al grafito. Hasta finales del siglo XVIII, los dos se vendían con el mismo nombre. “Molibdän”. Escritores alemanes de dicha época solían llamar “Wasserbley” a la molibdenita. La molibdenita (MoS_2) es el mineral más abundante que contiene molibdeno.¹

Carl Scheele, químico farmacéutico sueco, en 1778, analizó molibdenita por evaporación con ácido nítrico, de la cual obtuvo un óxido ácido. De allí pudo observar que no se obtenía ningún material metálico, sin embargo se pudo evidenciar que el grafito y la molibdenita eran materiales diferentes. El óxido ácido obtenido era de color blanco y se llamo ácido molíbdico. En 1785 Pelletier mostró que el mineral que había sido llamado “molibdeno” era un sulfuro de metal.²

Una enorme cantidad de trabajos sobre compuestos de molibdeno se llevaron a cabo en el XIX, alrededor de 1817 y la primera parte del siglo XX, gran parte de estos trabajos no se han repetido y confirmado por métodos modernos. Recientemente, el interés en compuestos de molibdeno ha ido en aumento, con el resultado de que muchos trabajos han ido apareciendo como, informes de síntesis, espectros, estructuras y la actividad biológica de los compuestos de molibdeno.²

El molibdeno es un elemento químico, de símbolo Mo, es uno de los metales de transición, se ubica en el grupo 6 y periodo 5 de la tabla periódica, tiene un peso atómico de 95.94 g/mol y número atómico 42, es un metal plateado de configuración electrónica $[\text{Kr}] 4d^5 5s^1$, el molibdeno se ubica en el quincuagésimo tercer orden de abundancia de los elementos en la corteza terrestre ³ (1.5 ppm) algunas de las propiedades del molibdeno se muestran a continuación, **tabla 1**.

Tabla 1. Propiedades del molibdeno. ²

Información general

Símbolo y número atómico	Mo, 42
Grupo, periodo, bloque	6 ,5, d
Configuración electrónica	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹
Masa atómica	95.94 g/mol
Propiedades físicas	
Densidad	10,28 g/cm ³ (20°C)
Punto de fusión	(2620 ± 10) °C
Punto de ebullición	4825 °C
Entalpia de vaporización	128.42 Kcal/mol
Entalpia de sublimación	158.7 Kcal/mol (25°C)
Estado físico, color	Solido, plata metálico
Presión de vapor	3.36x10 ⁻⁶ mmHg (1378°C)
Propiedades atómicas	
Radio atómico	1,40 Å
Energía de ionización	1 ^{ra} : 7.131 eV 4 ^{ta} : 46.4 eV 2 ^{da} : 15.75 eV 5 ^{ta} : 61.2 eV 3 ^{ra} : 29.6 eV 6 ^{ta} : 67 eV
Estados de oxidación	-2, 0, 2, 3,4 ,5 ,6
Propiedades varias	
Estructura cristalina	Cubica centrada en el cuerpo
Afinidad electrónica	1.8 eV
Capacidad calorífica	Mo _(s) : 5.61 cal/mol °C (25°C) Mo _(g) : 4.968 cal/mol °C (25°C)

La molibdenita (MoS₂) es el único mineral de molibdeno de importancia comercial. El mineral es un granito alterado que contiene otros minerales como molibdita y wolframita. Existen otras clases de minerales de molibdeno entre los cuales tenemos: wulfenita (PbMoO₄), molibdeno ocre (Fe₂O₃.3MoO₆.7-5H₂O), powellita (CaMoO₄).²

El molibdeno puro puede ser obtenido por la reducción del trióxido de molibdeno (MoO_3) puro, el procedimiento se basa en la disolución del MoO_3 en un exceso de Hidróxido de Amonio (NH_4OH), para precipitar la sílica y óxidos de hierro, el filtrado se evapora y cristaliza él para-molibdato de amonio, cuando este se enciende en una atmosfera oxidante a 500°C , el trióxido de molibdeno puro es obtenido, luego el trióxido de molibdeno es reducido con hidrogeno. ²

El molibdeno ha llamado la atención de varios investigadores, debido a que posee una química extensa producida por sus diversos estados de oxidación, geometrías y números de coordinación, además de ser el único metal de la segunda serie de transición esencial para los procesos de la vida, desde las bacterias hasta los seres humanos. ⁴

En disolución acuosa el molibdeno presenta un comportamiento muy amplio, dependiendo del estado de oxidación en el que se encuentre. La **tabla 2**, muestra las hidroxoespecies del molibdeno según el estado de oxidación.

Tabla 2. Hidroxoespecies del Molibdeno en los diferentes estados de oxidación en disolución acuosa. ⁵

Estado de Oxidación	Nuclearidad	Especie	Color de la disolución
Mo (II)	Dímero	$\text{Mo}_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$	Rojo
Mo (III)	Monómero	$\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	Amarillo pálido
Mo (III)	Dímero	$\text{Mo}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$	Verde

Mo (IV)	Trímero	$\text{Mo}_3\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_9^{4+}$	Rojo
Mo (V)	Dímero	$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_6^{4+}$	Naranja
Mo (VI)	Monómero ($\text{pH}>7$)	MoO_4^{2-}	Incoloro
	Polímeros ($\text{pH}<7$)	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ $\text{Mo}_8\text{O}_{24}^{4-}$	

El molibdeno y sus aleaciones se utilizan en una gran variedad de dispositivos electrónicos, procesamiento de materiales, fabricación de vidrio, hornos y equipos de alta temperatura, aeroespaciales y aplicaciones de defensa. Las propiedades que hacen que este metal sea usado en esta gran variedad de mercados, incluyen la conductividad térmica y eléctrica, su bajo coeficiente de expansión térmica, estabilidad ambiental y su resistencia a la abrasión y el desgaste. ⁶

El molibdeno dentro de sus aplicaciones más importantes tiene la de desempeñarse como un elemento de aleación en los aceros. Da fuerza, dureza y resistencia al desgaste. Algunos se caracterizan por su alta y buena resistencia a la corrosión a altas temperaturas; y son muy útiles en la fabricación de turbinas de gas. ² La fabricación de vasos conductores iónicos electrónicos se ha convertido en un tema de interés principalmente por sus amplias aplicaciones, dentro de las cuales tenemos, las células electroquímicas, memorias de alta densidad, ventanas inteligentes, dispositivos electro-ópticos y electro crómicos. ⁷

Otro campo donde el molibdeno desempeña un rol primordial es el área de los sistemas biológicos. Es un elemento esencial del metabolismo vegetal y animal. Es un componente de varias enzimas, tales como la xantina oxidasa de la leche y tejidos

animales y aldehído oxidasa. También es un constituyente de la nitrato reductasa de plantas y microorganismos, esencial para el crecimiento de plantas. ²

En los seres humanos, es conocido por ser indispensable en el metabolismo y absorción intestinal del hierro. Nuestra dieta es muy baja en molibdeno. El resultado es que la mayoría de la gente necesita un suplemento, a base de alimentos no transformados y ricos en este mineral. Está presente en la mayoría de los animales y de las plantas, las cuales lo obtendrán en mayor o menor medida dependiendo del suelo. Si éste tiene una composición neutra o alcalina, el contenido será mayor, y si es un suelo ácido o arenoso, el contenido será menor. ⁸

El molibdeno llega a ser venenoso bajo ciertas circunstancias, en cantidades excesivas afecta al ganado provocándole una diarrea severa. Por el contrario una ingesta baja afecta el metabolismo del cobre, ya que se pueden acumular concentraciones tóxicas de cobre en el hígado. Debido a estos efectos entre molibdeno y cobre, hay un cuestionamiento sobre si el molibdeno puede estar implicado en la enfermedad de Wilson. Enfermedad hereditaria caracterizada por cambios patológicos del hígado, los riñones y el sistema nervioso central, lo que refleja la absorción de cobre desde el intestino de forma excesiva, y un aumento de la excreción de cobre en la orina. Mediante estudios se han reflejado que la excreción urinaria de molibdeno está disminuida en pacientes con dicha enfermedad, mientras que la eliminación de cobre es mucho mayor en los pacientes con la enfermedad de Wilson. En pacientes que no presentan la enfermedad la excreción de ambos metales es muy similar. ²

1.2 Química del molibdeno (VI) en disolución acuosa

El Mo (VI) posee una configuración electrónica d^0 , se caracteriza por ser incoloro y no da espectro de RPE. El potencial de reducción aparente del par $\text{Mo(VI)O}_2^{2+}/\text{Mo(V)OCl}_5^{2-}$ en HCl 6.0 M se estima que tiene un valor de +0.65 V. ⁹

El molibdeno (VI) tiene una pronunciada tendencia a formar complejos oxo, especialmente del tipo dioxo. Esto de acuerdo con los espectros de vibración de la inmensa mayoría de estos grupos que tienen MoO_2 no lineales, es decir, los átomos de O ocupan las posiciones cis en los conjuntos de ligandos octaédricos, como por ejemplo $([\text{MoO}_2\text{F}_4]^{2-})$, $([\text{MoO}_2\text{Cl}_4]^{2-})$, $([\text{MoO}_2(\text{Acac})_2])$. El Mo (VI) es capaz de formar oxoespecies binucleares cuya característica principal es que tienen enlaces $\text{Mo}=\text{O}$ y $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$. ¹⁰

Casi todos los molibdatos son insolubles en agua, excepto los de amonio, de metal alcalino, magnesio, y los iones de talio. Los molibdatos se reducen fácilmente pero no son potentes agentes oxidantes. ²

En la década de los 60, Sasaki y Sillén ¹¹⁻¹⁴ estudiaron la protonación del molibdeno (VI) y describen la presencia entre pH 7-2 de los isopolimolibdatos, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_n^{n-6}$ ($n=0-3$) y de una especie con 19 Mo en el rango de pH 1-2. Pero, en 1973 Tytko *et al* ^{11,15}. Suponen que este complejo no contiene 19 sino 36 Mo, ya que presentan evidencias de espectroscopia Raman, ultra centrifugación, difracción de rayos – X y medidas de *emf*, las cuales sugieren que la especie que domina en las disoluciones de molibdato (VI) en dicho intervalo es el isopolimolibdato $[\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}]^{8-}$, formado de acuerdo al esquema de reacción [1] y la constante de estabilidad $\beta_{64,36} = 10^{373.69}$. Además, estos autores recalcularon los datos de Sasaki y Sillén ^{11,12}, pero en vez de hacer los cálculos con la especie de 19 Mo, lo hicieron con la de 36 Mo, encontrando que aunque la desviación estándar no es determinante, los cálculos mejoran

notablemente con el ion de 36 átomos de Mo al incrementar la concentración del metal.

11



En la **tabla 3** se muestran las constantes de hidrólisis reportadas en la bibliografía por D'Ascoli,¹¹ en términos de $\log \theta_{pq}$ obtenidas en NaCl 1.0 M, 25°C, del sistema H^+ - MoO_4^{2-} .

Tabla 3. Constantes de formación en términos de β_{pq} para el sistema H^+ - MoO_4^{2-} reportadas en la bibliografía en NaCl 1.0 M, 25°C. ¹¹

Reacciones	$\log \beta_{pq} (3\beta)$
$\text{MoO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HMoO}_4^-$	3.47(4)
$\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{MoO}_4$	7.22(1)
$7 \text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	52.85(2)
$7 \text{MoO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$	57.61(2)
$7 \text{MoO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$	61.15(3)
$7 \text{MoO}_4^{2-} + 11\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{3-}$	63.95(3)
$\sigma(\sigma)$	0.006

1.3 Aminoácidos

El término aminoácido define a cualquier molécula que contiene un grupo amino y un grupo ácido; sin embargo, este término casi siempre se utiliza para designar a un θ -aminoácido. El α -aminoácido más simple es el ácido amino acético, denominado glicina. Otros aminoácidos comunes tienen cadenas laterales, sustituidas en el átomo

de carbono α . Excepto la glicina, todos los α -aminoácidos son quirales. En todos los casos, el átomo de carbono α es asimétrico y constituye un centro quiral. ¹⁶

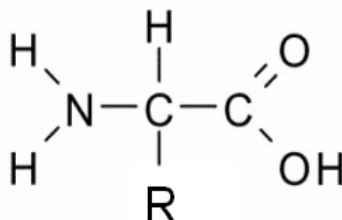


Figura 1. Estructura básica de un aminoácido.

Hay veinte α -aminoácidos, denominados aminoácidos estándar, que prácticamente se encuentran en todas las proteínas. Los aminoácidos estándar difieren unos de otros en la estructura de las cadenas laterales enlazadas a los átomos de carbono α . ¹⁷

A pesar de que generalmente los aminoácidos se escriben con un grupo carboxílico y un grupo amino, su estructura real es iónica y depende del pH . El grupo carboxílico pierde un protón, dando lugar a un ión carboxilato, y el grupo amino no se protona y da lugar a un ión amonio. A esta estructura se le denomina ión dipolar o zwitterión. ¹⁸

Los aminoácidos presentan una carga positiva en soluciones ácidas (pH bajo) y carga negativa en soluciones básicas (pH alto). Hay un pH intermedio donde las dos formas del aminoácido se encuentran en la misma proporción, como el zwitterión dipolar con una carga neta de cero. A este pH se le denomina pH isoeléctrico o punto isoeléctrico. ¹⁹

Tabla 4. Aminoácidos estándar. ^{20,21}

Nombre	Abreviaturas	pK_a del grupo $\alpha-COOH$	pK_a del grupo $+ \overset{i}{\underset{i}{N}}H_3$ $\alpha-NH_3^i$	Punto isoeléctrico
--------	--------------	-----------------------------------	--	-----------------------

Alanina	A, Ala	2.34	9.69	6.0
Arginina	R, Arg	2.17	9.04	10.8
Asparagina	N, Asn	2.02	8.80	5.4
Aspartato	D, Asp	1.88	9.60	2.8
Cisteína	C, Cys	1.96	10.28	5.0
Glutamina	Q, Gln	2.17	9.13	5.7
Glutamato	E, Glu	2.19	9.67	3.2
Glicina	G, Gly	2.34	9.60	6.0
Histidina	H, His	1.82	9.17	7.6
Isoleucina	I, Ile	2.36	9.68	6.0
Leucina	L, Leu	2.36	9.60	6.0
Lisina	K, Lys	2.18	8.95	9.7
Metionina	M, Met	2.28	9.21	5.7
Fenilalanina	F, Phe	1.83	9.13	5.5
Prolina	P, Pro	1.99	10.96	6.3
Serina	S, Ser	2.21	9.15	5.7
Treonina	T, Thr	2.11	9.62	5.6
Triptófano	W, Trp	2.38	9.39	5.9
Tirosina	Y, Tyr	2.20	9.11	5.7
Valina	V, Val	2.32	9.62	6.0

Los aminoácidos pueden ser clasificados de acuerdo a la estructura de sus cadenas laterales, específicamente basándose en la polaridad de estos grupos, en base a esto tenemos. ²¹

- Aminoácidos con grupos R no polar: Los grupos R en esta clase de aminoácidos son no polares e hidrofóbicas, estos son grupos R alifáticos (alanina, valina, leucina, isoleucina y prolina), una que contiene azufre (metionina), y tres anillos

aromáticos (fenilalanina, tirosina y triptófano), estos últimos relativamente no polar.

²¹

- Aminoácidos con grupos R polares: Son mas solubles en agua que el grupo anterior, debido a que sus grupos R presentan grupos funcionales sin carga, capaces de formar puentes de hidrogeno con el agua, estos incluyen (serina, treonina, cisteína, asparagina y glutamina) ²¹
- Aminoácidos cargados positivamente (básicos): Son los que presentan grupos R mas hidrófilos, poseen carga positiva neta a *pH* 7 y están constituidos por (lisina, arginina e histidina) ²¹
- Aminoácidos cargados negativamente (ácidos): También poseen grupos R hidrófilos pero con una carga neta negativa a *pH* 7, son aspartato y glutamato, cada uno de los cuales tienen un segundo grupo carboxilo. ²¹

1.3.1 Lisina

La lisina es un aminoácido esencial básico, conocido también como ácido 2,6-diaminohexanoico, que se encuentra cargado positivamente a *pH* neutro. Su símbolo es **K** en código de una letra y **lys** en el de tres letras. Es un elemento esencial para la construcción de todas las proteínas en el organismo. Desempeña un papel esencial en la absorción del calcio, en la construcción de las proteínas musculares, en la recuperación de las intervenciones quirúrgicas o de las lesiones deportivas y, en la producción de hormona, enzimas y anticuerpos. ²¹

Actúa químicamente como una base, ya que su cadena lateral contiene un grupo amino protonable que a menudo participa en puentes de hidrógeno y como base general en catálisis. Este grupo amino, además de proveer de carga positiva a las proteínas, es acetilable por enzimas específicas, conocidas como acetiltransferasas. Se considera que esta acetilación es una modificación post-traducciona, puesto que se produce después de la traducción de la proteína a partir del ARN mensajero. Sin embargo sus modificaciones post-traduccionales más comunes incluyen la metilación

del grupo ϵ -amino, que da como resultado la metil-, dimetil- y la trimetilisina. Esto último ocurre en la calmodulina. ²²

El colágeno contiene hidroxilisina, que se deriva de la lisina a través de la lisil hidroxilasa. La O-glicosilación de los residuos de lisina en el retículo endoplásmico o en el aparato de Golgi se utiliza para marcar ciertas proteínas para la secreción de la célula. ²²

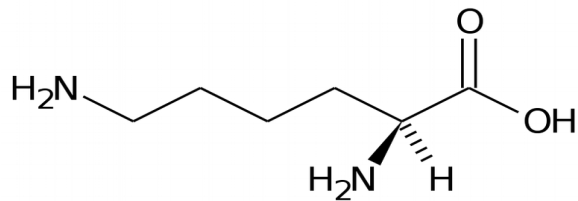


Figura 2.

lisina.

Estructura de la

Existen dos rutas para la biosíntesis de este aminoácido, la primera se lleva a cabo en bacterias y plantas superiores, a través del ácido diaminopimélico. La segunda en la mayor parte de los hongos superiores, mediante el ácido α -aminoadípico. En las plantas y en los microorganismos, la lisina se sintetiza a partir del ácido aspártico, que se convierte en β -aspartil-semialdehído. ²³

Se metaboliza en los mamíferos para dar acetyl-CoA, a través de una transaminación inicial con α -cetoglutarato. La degradación bacteriana de la lisina da como resultado cadaverina, a través de un proceso de descarboxilación. ²³

La lisina estimula la liberación de la hormona del crecimiento; esto ha hecho que se utilice, sola o combinada con otros aminoácidos, en niños para estimular el

crecimiento y en ancianos para retrasar el envejecimiento. Ingerida conjuntamente con la L-carnitina, ayuda a que la carnitina disminuya notablemente los niveles de colesterol en sangre. También debe ser tomada en cuenta en los casos de osteoporosis, ya que junto a la vitamina C, ayuda a producir colágeno y con ello a la absorción del calcio. ²⁴

La **tabla 5**, reúne los valores de pK_a del sistema H^+ -lisina reportados en la bibliografía en diferentes condiciones experimentales

Tabla 5. Valores de pK_a del sistema H^+ -lisina reportados en la bibliografía, en diferentes escalas de actividades y métodos de obtención.

Medio iónico M / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
KCl 0.10M / 25°C (<i>emf</i> (H))	2.16	9.19	-	25
KCl 0.20M / 25°C (<i>emf</i> (H))	-	9.20	-	26
I = 0.002 M / 25 °C (RMN, EPR)	-	9.27	-	27
KCl 3.0M / 25 °C (<i>emf</i> (H))	2.71	9.59	11.10	28

1.4 Complejos de Mo(VI) con la lisina

En la bibliografía consultada no se encontraron referencias acerca de la formación de complejos del sistema H^+ -M(VI)-lisina.

Sin embargo, recientemente fueron estudiados sistemas similares en equilibrio, la **tabla 6** muestra los resultados en forma comparativa, a pesar que estructuralmente estos ligandos no son iguales al que será utilizado en este trabajo.

Tabla 6. Tabla comparativa de las constantes de equilibrio en términos de $\log \beta_{pqr}$ de los sistemas H^+ -Mo(VI)-ligandos (C^{2-}) (NaCl 1.0 M, 25°C)

Complejos (p,q,r)	H ⁺ -Mo(VI)- α -alanina (p,q,r)	H ⁺ -Mo(VI)- aspártico (p,q,r)	H ⁺ -Mo(VI)- glutámico (p,q,r)
	log α_{pqr} (3 β)		
0,1,1	2.81(6)	3.38(7)	3.17(5)
1,1,1	11.5(2)	12.12(5)	11.37(9)
2,1,1	16.6(1)	16.5(2)	
1,1,2	-		14.7(2)
2,1,2	-	23.8(1)	23.14(8)
-1,1,1	-7.96(8)	-7.33(9)	-6.90(4)
4,1,2	32.0(1)	33.07(7)	32.28(9)
3,1,2	28.5(1)		
2,1,2	23.79(8)		
$\sigma(\theta_c)$	0.033	0.049	0.046
Referencia	29	30	31

Se observa que para todos los sistemas hay coincidencia en algunas de las especies, como también de los valores de las constantes de formación obtenidas.

2. Fundamento teórico

2.1. Constantes de estabilidad

Las constantes de equilibrio involucradas en la formación de complejos en solución a una temperatura dada, generalmente se reportan ya sea como cocientes de actividad (constantes de estabilidad termodinámica), que debe ser independiente del medio iónico, o como cocientes de concentración (constantes de estabilidad

estequiométricas), que son válidas únicamente en una solución de una composición particular.³³

Las reacciones que forman los complejos metálicos generalmente ocurren en etapas sucesivas y cada una de ellas posee una constante de equilibrio denominada *constante de estabilidad sucesiva* K_i . Estas constantes cuanto mayor sea su valor, tanto mayor será la concentración del complejo al alcanzar el estado de equilibrio y son una medida de la magnitud de la asociación de los reactantes.³⁴

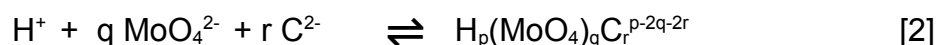
También con mayor frecuencia se emplea una segunda clase de constante de equilibrio llamada *constante de estabilidad global*, β , la cual se define como el producto de las constantes de equilibrio sucesivas respectivas. Así, en un sistema que posee dos equilibrios sucesivos, $\beta_1 = K_1$ y $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$; en general, se tendrá que $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdots K_n$.³⁴

Termodinámicamente, la constante de equilibrio de una reacción es una medida de la cantidad de calor liberado y de la variación de entropía que tuvo lugar durante la misma. Cuanto mayor es la cantidad de calor que se libera, tanto más estables son los productos de reacción. Cuanto mayor es el desorden de los productos en relación con los reactivos, tanto mayor será el aumento de entropía que acompaña a la reacción y tanto mayor será también la estabilidad de los productos.^{34,35}

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

tanto mayor deberá ser la estabilidad del complejo resultante; por tanto, los iones pequeños están favorecidos porque pueden acercarse más. Así, la estabilidad de los complejos debiera aumentar con la carga del ión metálico, aunque esta dependencia varía con el tamaño del ion, es decir, un catión muy pequeño dotado de dos caras puede formar complejos de estabilidad comparable a la de los complejos de cationes más grandes de mayor carga. A pesar de ello, la relación carga/radio juega un papel más importante que la carga por sí misma o el radio, ya que se ha encontrado que mientras mayor sea la relación carga/radio, mayor será la estabilidad del complejo formado. ³⁴

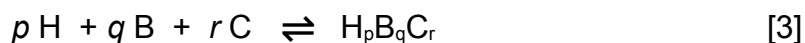
En una disolución acuosa, y en presencia de varios reactivos como H, B y C (donde $H = H^+$, $B = MoO_4^{2-}$ y $C = C^{2-}$) éstos son capaces de interaccionar para dar lugar a la formación de uno o varios complejos del tipo $H_p(MoO_4)_qC_r^{p-2q-2r}$ brevemente (p,q,r) ³⁶, formado según la siguiente reacción [2]:



2.2 Ley de acción de masas

Los químicos noruegos Guldberg y Waage, sugieren que la velocidad de una reacción química es proporcional al producto de las actividades de las sustancias reaccionantes elevada a una potencia igual al coeficiente que se produce en la ecuación química. ³⁷

La interacción entre los reactivos H, B, C en una disolución acuosa, para formar complejos del tipo $H_pB_qC_r$ según la reacción [3], puede ser expresada mediante la ecuación [4]. ³⁸



$$c_{pqr} = \phi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [4]$$

Donde h , b , c son las concentraciones en equilibrio de los reactivos H , B , C , c_{pqr} representa la concentración para un complejo (p,q,r) , ϕ_{pqr} el producto de los coeficientes de actividad para un complejo (p,q,r) y β_{pqr} la constante de equilibrio para un complejo (p,q,r) .³⁹

Desde hace varios años se ha impuesto el uso del método del medio iónico en el estudio de equilibrios de disolución, es decir, en lugar de usar agua como disolvente, utilizar una disolución concentrada de una sal inerte, como NaCl 1,0 M y mantener la concentración de las especies reaccionantes, por ejemplo, H^+ , MoO_4^{2-} , H_2C y productos (p,q,r) mucho más baja que la de los iones del medio, es decir, Na^+ y Cl^- , entonces es posible emplear concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas como la ley de acción de masas, la ecuación de Nernst.³⁹

Aunque parezca errado, esto es igual de válido como lo tradicional, ya que la única diferencia radica en que se está utilizando una escala de actividades diferente. Similarmente al caso del agua como disolvente, la escala de actividades del medio iónico se define considerando que los coeficientes de actividad se acercan a la unidad, conforme la composición de la disolución se acerca a la del medio iónico en cuestión. Además, se ha demostrado que los coeficientes de actividad permanecen constantes e iguales a la unidad, dentro de los errores experimentales, siempre que las concentraciones de los reactivos y productos se mantengan a un nivel inferior a un 20% de la concentración de los iones del medio.⁴⁰

Cuando se emplea el agua como disolvente, β_{pqr} realmente no se conoce, ya que ϕ varía considerablemente con la fuerza iónica y por lo tanto, su valor se calcula extrapolando la fuerza iónica igual a cero. Al utilizar un medio iónico inerte de concentración elevada, se mantienen las concentraciones de reactivos y complejos

mucho más bajas que las de los iones del medio, puesto que ϕ_{pqr} se mantiene constante y por definición igual a uno, es decir se cumple la ecuación [5].⁴¹

$$\log \beta_{pqr} = \log \beta^{\circ}_{pqr} \quad [5]$$

En contraste al caso de la escala de actividades del agua, β_{pqr} puede considerarse como la constante termodinámica β°_{pqr} en el medio iónico inerte elegido como disolvente, cumpliéndose [5]. De aquí la gran ventaja de esta escala de actividades del medio iónico sobre la escala tradicional del agua.⁴¹

2.3 Análisis de datos en el equilibrio

Una de las herramientas fundamentales en la determinación de constantes de formación es el uso de las llamadas funciones de formación, que permiten dar una mejor interpretación a los resultados experimentales. Las funciones θ_C y θ_B por ejemplo, las cuales representan el número medio de moles de protones asociados por mol de ligando y metal respectivamente, mostrada en las ecuaciones [6] y [7], o bien una equivalente a esta Z_C y Z_B que representa el número de protones disociados por mol de ligando o metal, [7], permiten manejar e interpretar la data de medidas de fuerzas electromotrices (*emf*) de una forma más sencilla.⁴⁴

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

[6]

$$Z_C = \frac{h-H-a}{C} \qquad Z_B = \frac{h-H-a}{C}$$

[7]

Donde h y a representan las concentraciones en el equilibrio de H⁺ y OH⁻ y las letras mayúsculas H, C y B las concentraciones totales analíticas de protones, ligando y metal.

El cálculo de las concentraciones de especies en el equilibrio es la tarea principal "*del análisis de equilibrio*" de reacciones químicas cuyo equilibrio es desconocido; para ello se trata entonces de diseñar experimentos que generen un conjunto de datos, los cuales pueden ser tratados de tal modo, que a través del seguimiento de la concentración en el equilibrio, de uno de los componentes de la reacción, se pueda llegar a deducir las especies principales que conforman el equilibrio, y sus correspondientes constantes de formación. Pero no siempre la obtención de un modelo adecuado de especies que ajuste a los datos experimentales resulta fácil de deducir.^{35,45}

Diferentes programas computacionales, como el LETAGROP,^{45,46} SCOGS,⁴⁶ LEAST,⁴⁷ MINQUAD y SUPERQUAD,⁴⁸ han sido empleados para la determinación de constantes de equilibrio.

Si tenemos por ejemplo el caso de complejos del tipo H_pB_q (hidrólisis de un metal B), en primer lugar se plantean los correspondientes balances de masa, que en este caso vendrán expresados por las ecuaciones [8] y [9].³⁵

$$B = b + \sum \sum q \beta_{pq} h^p b^q \quad [8]$$

$$BZ = H - h = \sum \sum q \beta_{pq} h^p b^q \quad [9]$$

Los valores de β_{pq} pueden ser determinados a partir del conjunto de datos (B, Z, h). Naturalmente no es directo, saber cuáles, son los valores exactos de p y q, de manera de poder establecer la estequiometría correcta del complejo, pero *suposiciones* que van en acuerdo con las características electrónicas y geométricas del metal y el o los ligandos, pueden dar una idea del tipo de coordinación que presentarán las especies, facilitando las *suposiciones correctas*, de los valores (p,q), construyendo así el denominado “*modelo teórico de especies*” que esté en acuerdo con los valores experimentales.⁴⁹

La ecuación [9] también puede expresarse como [10].

$$BZ = H - h - \Delta = \sum \sum q \beta_{pq} h^p b^q \quad [10]$$

El valor de h está relacionado directamente con la ecuación Nernst [11],⁴⁹ la cual se utiliza para calcular el potencial de un electrodo cuando las condiciones no son las estándar (concentración 1 M, presión de 1 atm, temperatura de 298 K ó 25 °C):

$$E = E_o + 59.16 \log h + J h \quad [11]$$

donde E es el potencial medido empleando medidas de fuerzas electromotrices (*emf*), E_o y J, representan el potencial en condiciones estándar y el potencial de la unión líquida respectivamente, donde ambas son constantes las cuales no pueden ser determinadas de forma independiente. Para determinar los valores de los parámetros E_o y J, se realiza una titulación ácido – base, los datos obtenidos de esta etapa son analizados empleando el programa LETAGROP,⁴⁶ minimizando la función [12], empleando el método de mínimos cuadrados.

$$U_1 = \sum (h-H)^2 \quad [12]$$

Los mínimos cuadrados, es una técnica de análisis numérico encuadrada dentro de la optimización matemática, en la que, dados un conjunto de pares (o ternas, etc), se intenta encontrar la función que mejor se aproxime a los datos (un "mejor ajuste"), de acuerdo con el criterio de mínimo error cuadrático.⁵⁰ El *método de los mínimos cuadrados ordinarios* consiste entonces en hacer mínima la suma de los cuadrados residuales, es decir lo que tenemos que hacer es hallar los estimadores que hagan que esta suma sea lo más pequeña posible.⁴⁷

Ahora bien, si tenemos n conjunto de datos [13], por ejemplo para un complejo H_pB_qC_r.

$$\theta_C(\text{pH}, H, B, C)_{ns}$$

[13]

Se puede suponer entonces un modelo [14] de especies más probable:

$$(\rho, q, r, \beta_{pqr})_{ns} \quad [14]$$

cuyos correspondientes valores calculados del modelo [14] vendrá definido por el siguiente conjunto de datos, que por simplicidad lo llamaremos *modelo*, según [15],⁴⁸

$$\theta_c^*(pH, , B, C, (p,q,r, \beta_{pqr}))_{nk} \quad [15]$$

donde nk representa las nk constantes β_{pqr} . Los errores sistemáticos en E_o , J y en las concentraciones H, B y C los denominaremos nks según la expresión [16]

$$U = U ((\beta_{pqr})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [16]$$

Se puede buscar entonces aquel *modelo*, que incluya todas las especies razonablemente posibles, variando sistemáticamente la combinación de constantes de equilibrio y errores, hasta alcanzar un valor mínimo de las sumas de mínimos cuadrados U o bien, de las respectivas dispersiones [17], donde ns, es el n° de experimentos y (n = ns.np) el n° de datos en cada uno de ellos, siendo np el número de puntos en cada caso.⁵¹

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{((ns-np) - nk)}} \quad [17]$$

La función que se minimiza en este caso viene dada por la ecuación [18].

$$U_2 = \sum (\theta_c - \theta_c^*)^2$$

[18]

También para sistemas de tres o más componentes, desde hace años en el Centro de Equilibrios en Solución, se comenzó a desarrollar el tratamiento $\theta_{\text{fondo}}(\theta_f)$.⁵² El análisis es simple, consiste en separar aquellas contribuciones de reacciones conocidas que ocurren en el sistema las cuales liberan o consumen protones, como son las reacciones ácido-base del ligando y las reacciones de hidrólisis del metal, y de esta manera considerar sólo la parte que es de interés, que son las reacciones de formación de complejos.³⁵

El análisis θ_f en particular consiste en substraer del número total de moles de protones liberados $B.\theta$, aquella fracción que corresponda a las reacciones ácido-base del ligando, y la contribución de las reacciones de hidrólisis del metal. En estos casos se ha modificado apropiadamente el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP⁴⁶ y (LETAGROP/FONDO)⁵¹ a fin de analizar las funciones [19, 20].

$$U_3 = \sum (\theta_{Bf} - \theta_{Bf}^*)^2$$

[19]

$$U_4 = \sum (\theta_{Cf} - \theta_{Cf}^*)^2$$

[20]

También es posible minimizar el potencial medido a través de $emf(H)$. En este caso la función que se trata, viene dada por la ecuación [21].

$$U_5 = \sum (E - E^*)^2$$

[21]

2.4 Medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$

La constante de equilibrio de una reacción se puede determinar experimentalmente, el método más adecuado para la determinación de las mismas, es la medida de fuerzas electromotrices, porque determina por los menos una de las concentraciones de las especies iónicas en el equilibrio con muy buena exactitud y sin suposiciones. ⁴²

Los métodos potenciométricos se basan en la medida del potencial eléctrico (respecto a una referencia) de un electrodo sumergido en la disolución problema, a partir de la cual es posible establecer la concentración de la misma directa o indirectamente. La concentración de los H^+ en equilibrio h , puede ser determinada empleando una celda como la mostrada en la ecuación [6] donde REF es el electrodo de referencia (KCl 3,0 M / KCl 3,0 M, AgCl / Ag); S es la disolución problema en equilibrio y EV es el electrodo de vidrio. ⁴²



A 25°C el potencial de la pila [22], puede ser determinado empleando la ecuación de Nernst [11], donde E_0 es el potencial normal y J es una constante relacionada con el potencial de difusión de la unión líquida. ⁴²

$$E = E_0 + J h + 59,16 \log h \quad [11]$$

En disoluciones que contengan solo ácido o base fuerte, se cumple el balance de H^+ [23], y a $pH < 7$, $h = H$, por lo tanto al sustituir este valor en la ecuación [11], se

puede comprobar el funcionamiento de la pila [22], valorando una alícuota de la solución {H} por adiciones sucesivas de la solución {OH} para determinar los parámetros E_0 y J de la ecuación [11].⁴³

$$h = H + K_w h^{-1} \quad [23]$$

3. Objetivos

3.1 Objetivo general

Realizar el estudio de la especiación, con las correspondiente determinación de sus constantes de estabilidad, para los complejos formados en el sistema H^+ -Mo(VI)-lisina, mediante medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ en NaCl 1.0 M a 25°C.

3.2 Objetivos específicos

- Determinar las constantes de acidez del sistema H^+ -lisina empleando medidas de $emf(H)$ en NaCl 1.0 M a 25°C.
- Determinar las constantes de estabilidad de los complejos obtenidos para el sistema H^+ -Mo(VI)-lisina, empleando medidas de $emf(H)$ en NaCl 1.0 M a 25°C.

4. Metodología experimental

4.1 Reactivos y disoluciones

En la **tabla 7**, se muestran los reactivos y disoluciones empleadas en este trabajo.

Tabla 7. Reactivos y disoluciones empleadas.

Reactivo	Disolución	Concentración
NaCl suprapuro Merck	Medio iónico {mi}	1000 mM
HCl Solución madre	Ácido fuerte {H}	H = 100.0 mM NaCl = 1000 mM
NaOH ampolla Fixanal Riedel-de-Haën, Sigma-Aldrich 0.100 M	Base fuerte {OH}	OH = 100.0 mM NaCl = 1000 mM
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	MoO ₄ ²⁻	Por pesada directa
Lisina Merck p.a	Ligando	Por pesada directa
Ftalato ácido de Potasio (KHC ₈ H ₄ O ₄)	-	Por pesada directa
Fenolftaleína	-	
Agua tridestilada	-	
N ₂ libre de O ₂ y CO ₂	-	Pasado por un conjunto de vasos lavadores con disoluciones de ácido, base y medio iónico

Las disoluciones fueron preparadas según:

- {OH} = disolución de NaOH 100.0 mM, NaCl 1000 mM. Se pesó y se disolvió el NaCl, luego se adicionó la ampolla de NaOH y la solución se aforó en atmósfera de N₂. Fue estandarizada frente a ftalato ácido de potasio (KHC₈H₄O₄).
- {mi} = disolución de medio iónico 1000 mM. Se preparó por pesada de NaCl, disolución y aforo.
- {H} = disolución de HCl 100.0 mM, NaCl 1000 mM. Se preparó por pesada y dilución de NaCl y adición de alícuotas de 25 mL de una

solución de HCl 1M; se aforó y fue estandarizada frente a la solución de NaOH.

4.2 Instrumentos de medida

Se emplearon los siguientes instrumentos de medida.

- Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer pHC2401-8
- Potenciómetro Orión 420 A+
- Baño – Termostato de agua fabricado en el CES
- Reactor de vidrio Metrohm EA 876-5
- Material volumétrico calibrado
- Balanza analítica
- Sistema de agitación
- Vasos lavadores de N₂
- Bombona de N₂

En la **figura 3**, se muestra un esquema con el montaje del equipo empleado en este trabajo.

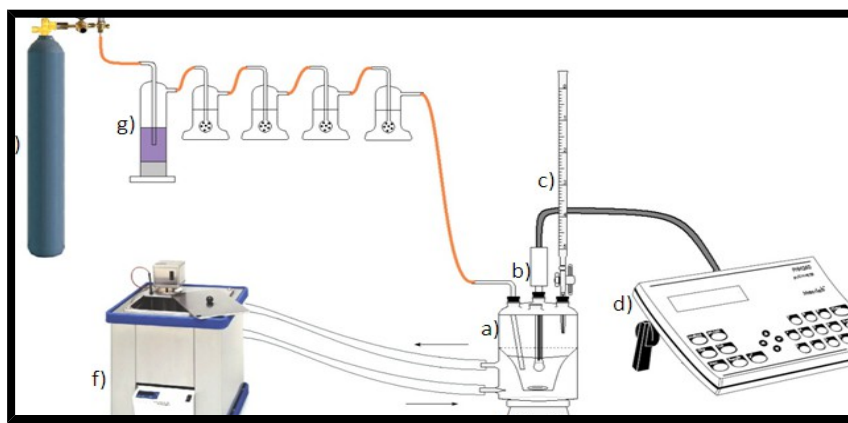


Figura 3. Esquema del equipo empleado. a) Reactor, b) Electrodo de vidrio con referencia interna, c) Bureta, d) *pH* metro, e) Sistema de agitación, f) Termostato de agua, g) Vasos lavadores, h) Bombona de N₂.⁴⁴

4.3 Procedimiento de medida

Las medidas de *emf*(H), se llevaron a cabo, valorando una disolución S contenida en el reactor, con alícuotas sucesivas de una disolución T añadidas desde una bureta. Se utilizó un reactor de vidrio Pyrex de paredes dobles, termostatizado a 25.0 (1) °C, haciendo bombear agua desde un termostato a 25.0 (1) °C. El reactor está provisto de una tapa con varias bocas disponibles, en las cuáles se colocaron: el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y la salida de gases.

La disolución del reactor se mantuvo agitada magnéticamente bajo atmósfera de N₂, libre de CO₂ y O₂, burbujeando el gas a través de una serie de frascos lavadores que contenían disoluciones de V(II) en medio ácido y en presencia de Zn(Hg), HCl 0.1 M, NaOH 0.1 M y NaCl 1.0 M, con el fin de eliminar O₂, impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico, respectivamente. Tanto el equipo, como el operador se mantuvieron en un ambiente termostatizado a 25.0 (1) °C.

Se realizaron una serie de experimentos, los cuales se llevaron a cabo en dos etapas, la primera etapa se empleó para conocer los parámetros E_o y J_H de la pila [22], para ello se valoró una alícuota de la disolución {H} contenida en el reactor, con la disolución {OH} hasta alcanzar la neutralidad.

Para el sistema H^+ -lisina, una vez finalizada la etapa, se agregó una cantidad pesada de lisina, una vez disuelta, se agregó una alícuota de la disolución {H}, finalmente se valoró esta disolución resultante con la disolución {OH}, para determinar las constantes ácidas de éste ligando.

Para el caso del sistema H^+ -Mo(VI)-lisina (segunda etapa), finalizada la primera etapa, se añadió al reactor un peso de lisina y un peso de $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, una vez disuelto, la mezcla se valoró con las disoluciones de {H} o {OH}, para determinar las constantes de formación de los complejos formados en este sistema. Fueron empleadas varias relaciones ligando metal R , 1,2 y 4.

5. Resultados y discusión

5.1 Sistema H⁺ - lisina

Los datos del sistema H^+ - lisina fueron tratados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP, ^{49,53} minimizando la función $\theta_c(pH)$, según el nivel de reacciones [24].



En la **figura 4** se indican los valores de $\theta_c(pH)$, donde los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo, fue construida suponiendo las especies y sus respectivas constantes de protonación, resumidas en la **tabla 8**, se observa un buen ajuste entre el modelo de especies propuesto y los datos experimentales.

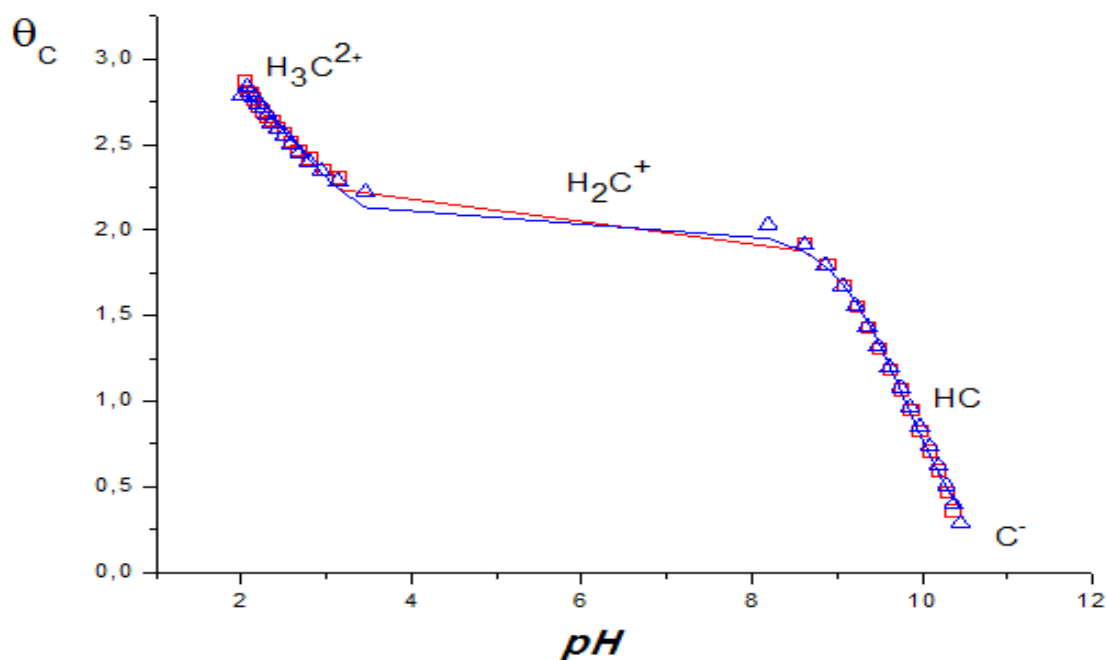


Figura 4. Curva $\theta_c(pH)$, para el sistema H^+ - lisina en NaCl 1.0 M, a 25 °C, obtenida mediante medidas de $emf(H)$.

De la figura anterior podemos observar que en el intervalo $2 \leq pH \leq 3$ y $\theta_c = 3$, existe la especie protonada H_3C^{2+} . Para valores de $\theta_c = 2$ está presente el ión H_2C^+ , el cual es capaz de perder sucesivamente dos protones hasta formar la especie neutra HC y luego el ión C^- .

Tabla 8. Constantes de protonación, en términos de $\log \sigma_{por}$, para el sistema H^+ -lisina obtenidas en el nivel C^- , según el nivel de reacciones [24] en NaCl 1M, a 25 °C, mediante medidas de $emf(H)$.

Modelo	$\log \beta_{por} (3\sigma)$
$C^- + H^+ \rightleftharpoons HC$	10.11(6)
$C^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_2C^+$	19.60(3)
$C^- + 3H^+ \rightleftharpoons H_3C^{2+}$	22.24(4)
$\sigma(\theta_c)$	0.035

Tomando como base los valores de $\log \beta_{por}$ fueron calculados los valores de pK_a , del sistema H^+ -lisina. La **tabla 9**, muestra los resultados obtenidos. El valor de pK_{a1} representa la disociación del protón unido al grupo carboxílico, el pK_{a2} la disociación del protón unido al grupo amino que se encuentra en el carbono alfa al grupo carboxílico y el pK_{a3} la disociación del protón unido al grupo amino que se encuentra en la cadena lateral.

Tabla 9. Valores de pK_a del sistema H^+ -lisina obtenidos en NaCl 1.0 M, a 25 °C, mediante $emf(H)$.

$pK_a(3\sigma)$	
pK_{a1}	2.64(7)
pK_{a2}	9.49(9)
pK_{a3}	10.11(2)

A partir de las constantes de protonación dadas en la **tabla 8**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -lisina, **figura 5**.

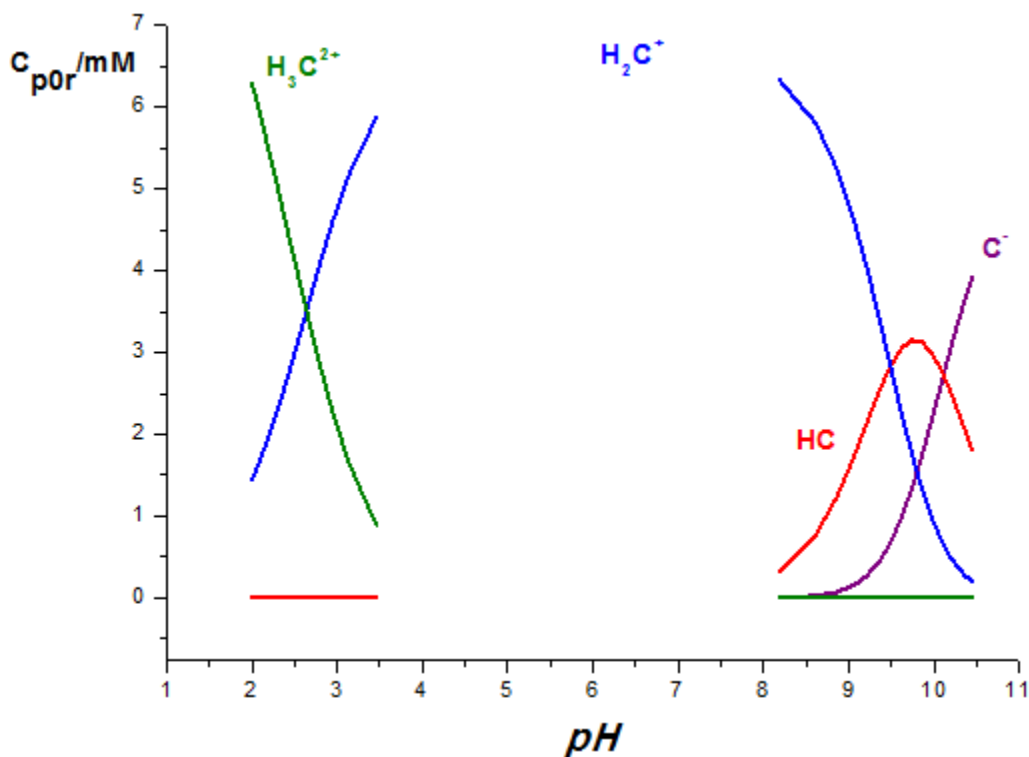


Figura 5. Diagrama de distribución de las especies del sistema H^+ -lisina, (NaCl 1.0 M, a 25 °C, $emf(H)$).

Como se observa en la **figura 5**, en el intervalo $2 \leq pH \leq 2.5$ la especie más abundante es H_3C^{2+} , mientras que para la zona $2.5 \leq pH \leq 9.5$ predomina H_2C^+ , en el intervalo $9.5 \leq pH \leq 10$ abunda la especie HC y a $pH > 10$ prevalece la especie C^- . Las intersecciones de las curvas representan los valores de pK_a mostrados en la **tabla 9**.

En la **tabla 10** se reúnen a modo comparativo los valores de los pK_a obtenidos en este trabajo con los reportados en la bibliografía en diferentes escalas de actividades y métodos de obtención.

Tabla 10. Valores comparativos de los valores de pK_a de la lisina obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía.

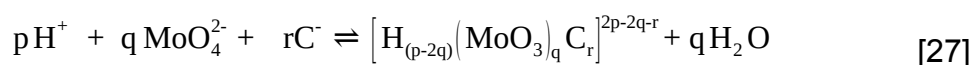
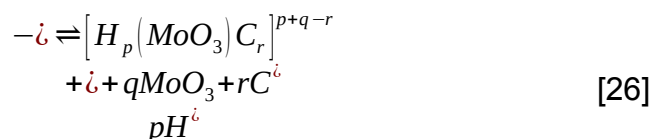
Medio iónico M / °C	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
KCl 0,10M / 25°C (<i>emf</i> (H))	2.16*	9.19*	-	25
KCl 0,20M / 25°C (<i>emf</i> (H))	-	9.20*	-	26
I = 0,002 M / 25 °C (RMN, EPR)	-	9.27*	-	27
KCl 3,0M / 25 °C (<i>emf</i> (H))	2.71(3)	9.59(3)	11.10(2)	28
NaCl 1,0M / 25 °C (<i>emf</i> (H))	2.64(7)	9.49(9)	10.11(2)	Este trabajo

*Los errores en los valores de pK_a no fueron reportados

De la tabla anterior se observa que los valores de pK_a obtenidos se encuentran en un mismo orden de magnitud que los reportados por los demás autores. Las pequeñas diferencias son atribuidas a las escalas de actividades y metodologías diferentes que fueron empleadas.

5.2 Sistema H^+ -Mo(VI)-lisina

Los datos del sistema H^+ -Mo(VI)-lisina fueron analizados empleando los programas LETAGROP⁴⁶ y LETAGROP/FONDO⁵³ según el esquema de reacción general [26], que es obtenido mediante la combinación de las reacciones [25] y [27]. Fueron analizadas las funciones $\theta_C(pH)$, $\theta_{Cf}(pH)$, $\theta_B(pH)$, $\theta_{Bf}(pH)$ y E(V).



El modelo teórico que presento mejor ajuste a los datos experimentales fue el conformado por las especies $[H_2MoO_3C]^+$, $[(OH)_2(MoO_3)_2C_2]^{4-}$ y $[(OH)(MoO_3)_2C]^{2-}$, los valores de las constantes de formación obtenidas, en el análisis de los datos de las funciones $\theta_c(pH)$, $\theta_{cf}(pH)$, $\theta_b(pH)$, $\theta_{bf}(pH)$ y $E(V)$, en términos de $\log \beta_{pqr}$, para dichas especies se muestran en la **tabla 11**.

Tabla 11. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ para el sistema H^+ -Mo(VI)-lisina, en NaCl 1.0 M a 25 °C.

Especies	pqr	$\log \beta_{pqr} (3\beta)$				
		θ_c	θ_b	θ_{cf}	θ_{bf}	E
$[H_2MoO_3C]^+$	2 1 1	22.97(1)	22.96(1)	22.76(5)	21.71(9)	23.12(9)
$[(OH)_2(MoO_3)_2C_2]^{4-}$	-2 2 2	10.67(3)	10.43(6)	~ 8.9	9.0<9.3	10.5<10.7
$[(OH)(MoO_3)_2C]^{2-}$	-1 2 1	14.19(6)	14.04(6)	12.9<13.3	13.2<13.4	14.27(7)
$\sigma(\theta_c)$		0.046				
$\sigma(\theta_b)$			0.136			
$\sigma(\theta_{cf})$				0.103		
$\sigma(\theta_{bf})$					0.180	
$\sigma(E)$						6.21

En las **figuras 6-9** se muestran los resultados expresados según las funciones $\theta_C(pH)$, $\theta_B(pH)$, $\theta_{Cf}(pH)$ y $E(V)$, del sistema H^+ -Mo(VI)-lisina obtenidos en (NaCl 1.0 M, 25 °C) para las diferentes relaciones ligando: metal empleadas, $R = 1, 2$ y 4. Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo, el modelo calculado suponiendo las especies formadas y constantes de estabilidad dadas en la **tabla 11**.

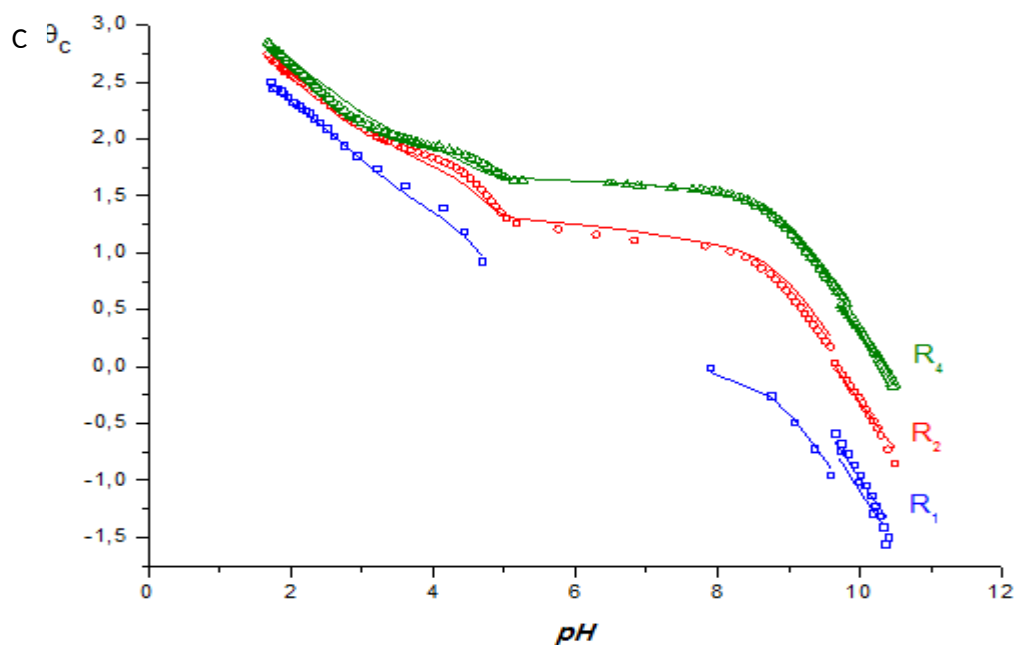


Figura 6. Gráfico de la función $\theta_c(pH)$ para el sistema H^+ -Mo(VI)-lisina $R = 1, 2$ y 4. (NaCl 1.0 M, 25 °C).

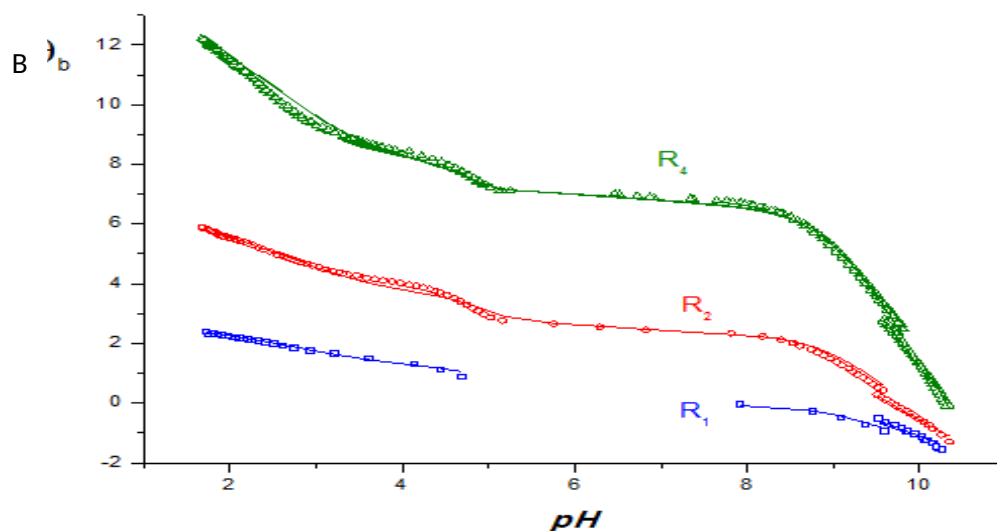


Figura 7. Gráfico de la función $\theta_B(pH)$ para el sistema H^+ -Mo(VI)-lisina $R = 1, 2$ y 4 . (NaCl 1.0 M, 25 °C).

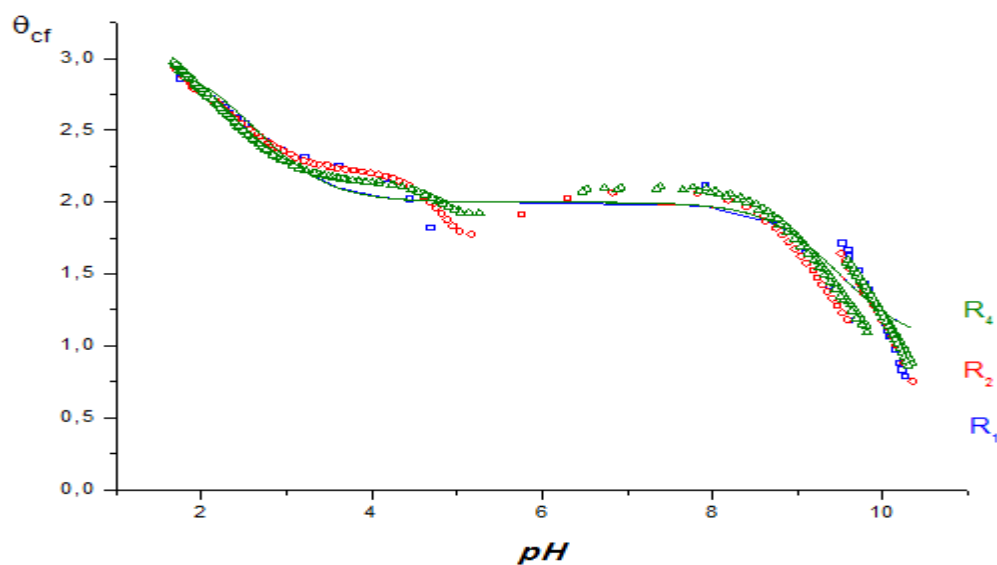


Figura 8. Gráfico de la función $\theta_{cf}(pH)$ para el sistema H^+ -Mo(VI)-lisina $R = 1, 2$ y 4 . (NaCl 1.0 M, 25 °C).

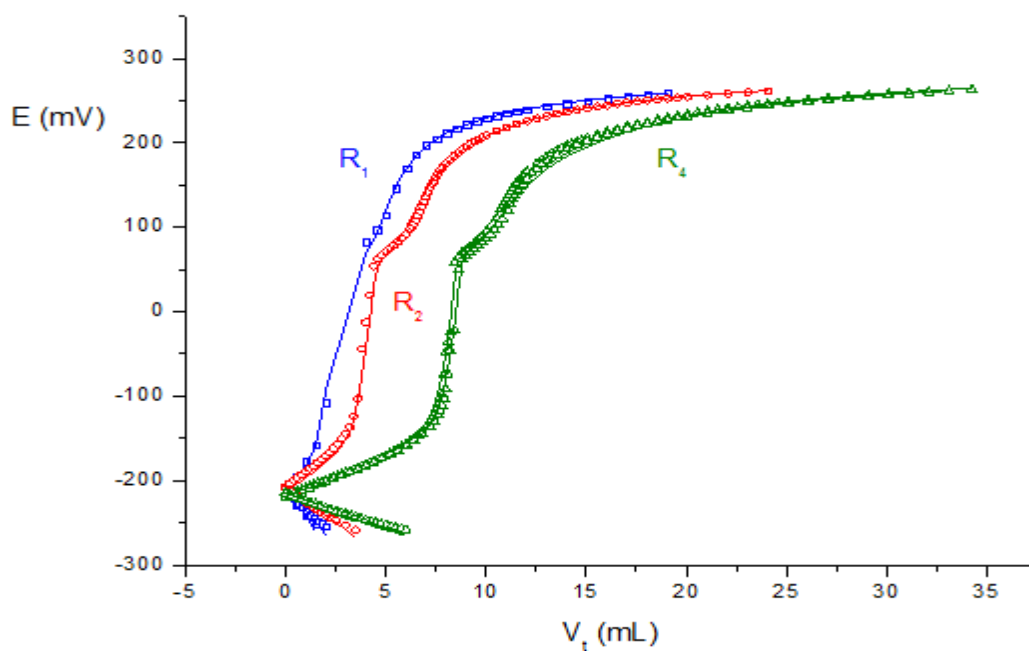


Figura 9. Gráfico de la función $E(V)$ respecto al volumen de titulante del sistema H^+ -Mo(VI)-lisina $R = 1, 2$ y 4 . (NaCl 1.0 M, 25 °C).

De las **figuras 6-9**, se puede apreciar el buen ajuste del modelo de especies propuesto a los datos, para las funciones de formación evaluadas y para las diferentes relaciones ligando- metal estudiadas, podemos decir esto ya que se observa una superposición entre la curva de trazo continuo y los puntos experimentales.

En la **figura 6**, se observa una superposición de las curvas a pH muy ácidos para las relaciones altas, indicando que la formación de complejos del sistema se hace independiente de la concentración de ligando utilizada. A medida que el pH aumenta, las curvas tienden a separarse para las diferentes relaciones R usadas. De igual forma se observa en la **figura 7**.

En la **figura 8**, se observa superposición en toda la región de pH de las curvas, para todas las relaciones R empleadas. Este comportamiento obtenido es habitual en la mayor parte de sistemas similares, ya que son descontadas la contribución de las reacciones de hidrólisis del metal y las reacciones ácido base del ligando, dejando al descubierto la formación de los complejos Mo(VI)-lisina.

Finalmente la **figura 9** muestra el correcto ajuste de los valores del potencial E , según el modelo de especies dado en la **tabla 11**.

A partir de los valores de las constantes dadas en la **tabla 11**, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies, **figuras 10-12** para las relaciones $R = 1, 2$ y 4 .

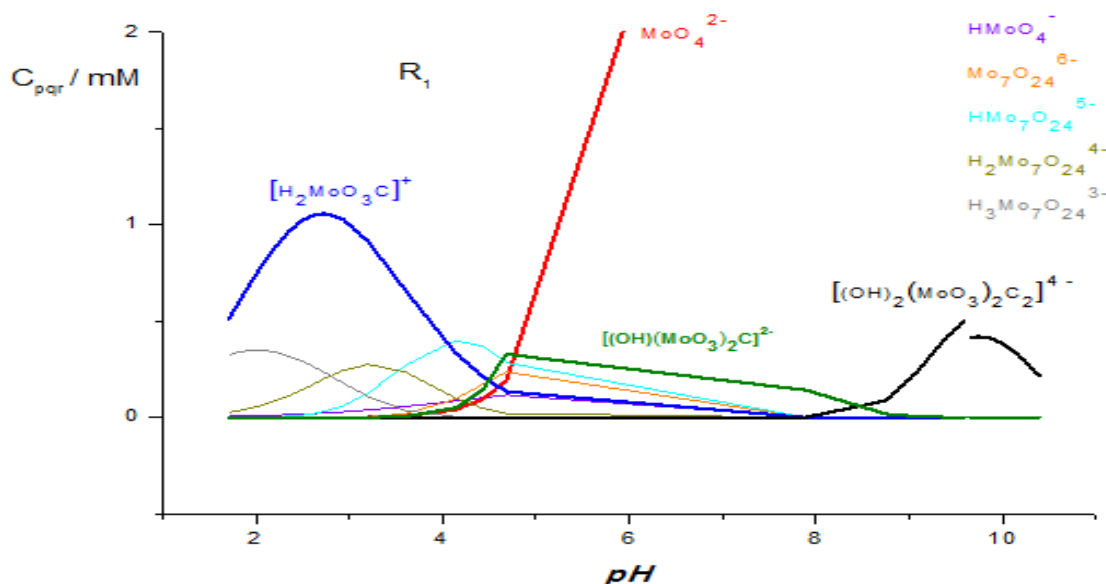


Figura 10. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Mo(VI)-lisina (NaCl 1.0 M, 25°C) para $R = 1$.

En la **figura 10**, se puede observar que para esta relación empleada, la formación de complejos Mo(VI)-lisina está favorecida a $\text{pH} < 5$. En el intervalo de $2 \leq \text{pH} \leq 4$ la especie predominante es $[\text{H}_2(\text{MoO}_3)\text{C}]^+$, a medida que el pH aumenta la cantidad de ión molibdato aumenta considerablemente con respecto a la proporción de las dos hidroxoespecies propuestas $[(\text{OH})(\text{MoO}_3)_2\text{C}]^{2-}$ y $[(\text{OH})_2(\text{MoO}_3)_2\text{C}_2]^{4-}$. Podemos observar además la presencia de las hidroxoespecies del Mo(VI), que aunque se encuentran en baja proporción, compiten con la formación de los complejos del sistema H^+ -Mo(VI)-lisina

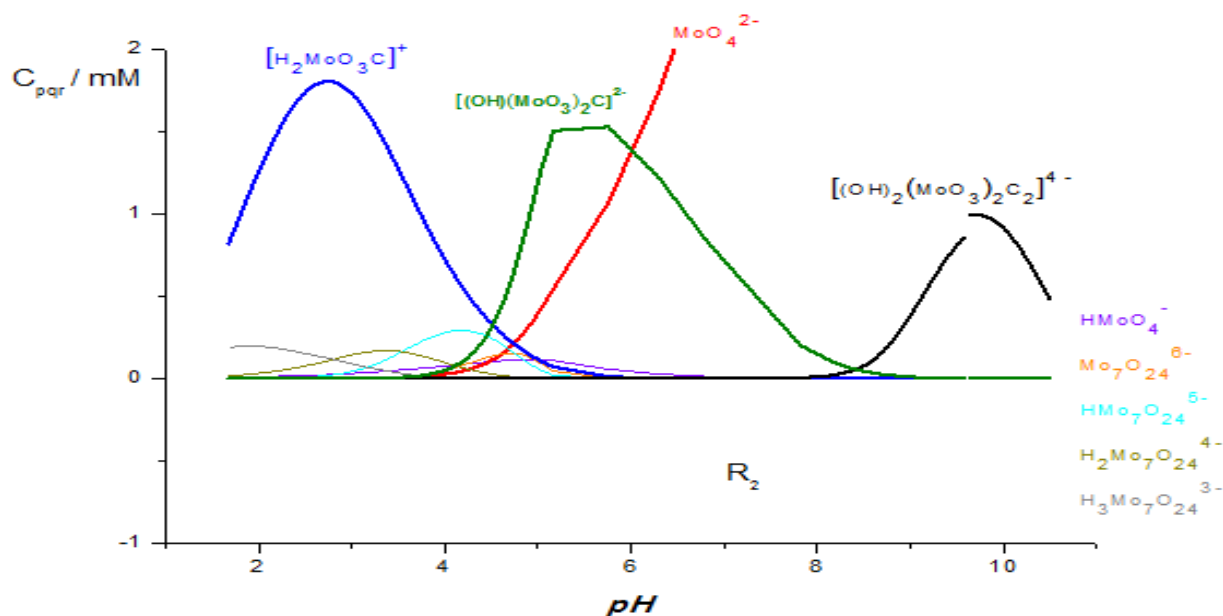


Figura 11. Diagrama de distribución de especies del sistema H⁺-Mo(VI)-lisina (NaCl 1.0 M, 25°C) para $R = 2$.

En la **figura 11**, podemos observar un aumento en la proporción de los complejos, $[H_2(MoO_3)C]^+$, $[(OH)(MoO_3)_2C]^{2-}$ y $[(OH)_2(MoO_3)_2C_2]^{4-}$, en comparación a la observada en la relación $R = 1$. La presencia de las hidroxoespecies del Mo(VI) se mantiene en esta relación empleada.

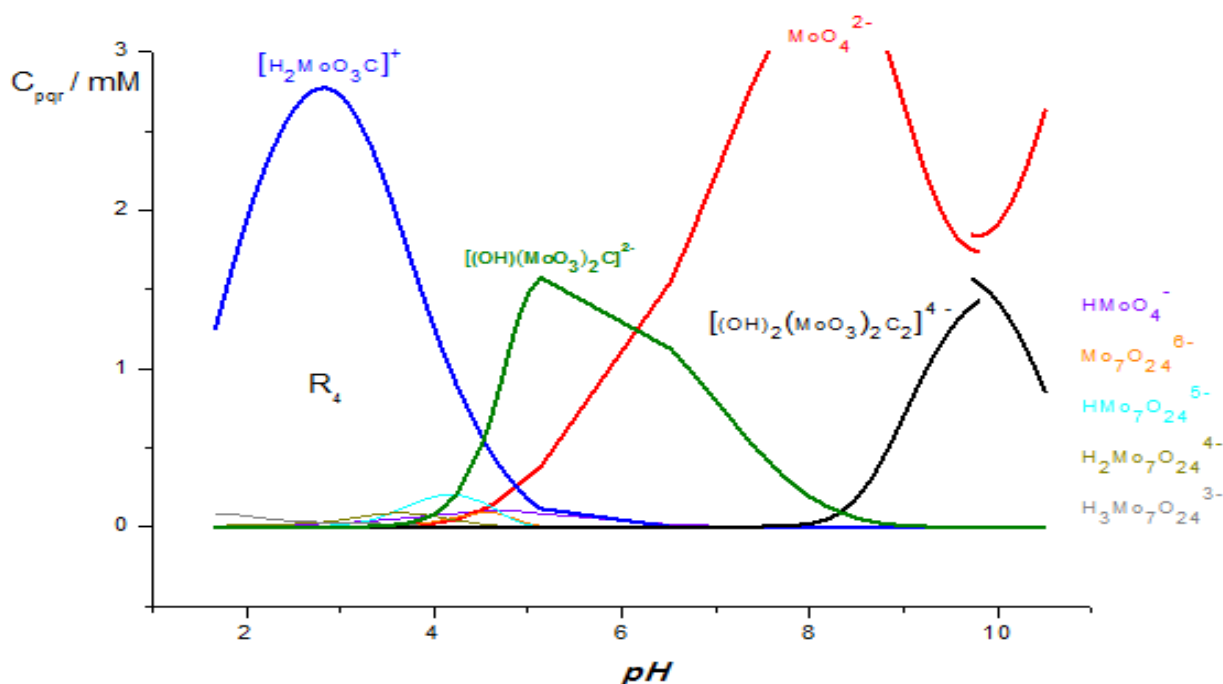
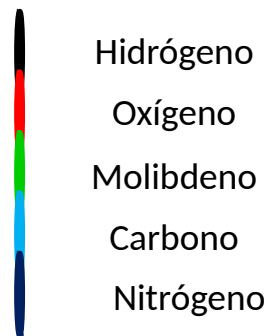
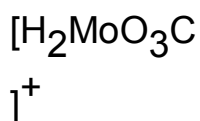


Figura 12. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -Mo(VI)-lisina (NaCl 1.0 M, 25°C) para $R = 4$.

En la **figura 12**, se observa un aumento en la proporción de la especie $[\text{H}_2(\text{MoO}_3)\text{C}]^+$. La hidroxoespecie $[(\text{OH})(\text{MoO}_3)_2\text{C}]^{2-}$ mantuvo su proporción. Las hidroxoespecies del Mo(VI) se mantienen en esta relación empleada. En comparación con otros estudios con sistemas similares ^{29, 30, 31, 54}, se reporta por primera vez especies que abundan mayoritariamente frente a los heptamolibdatos en $\text{pH} < 5$

Las **figuras 13 – 15** muestran las posibles estructuras de los complejos formados en este sistema en NaCl 1.0 M a 25°C .



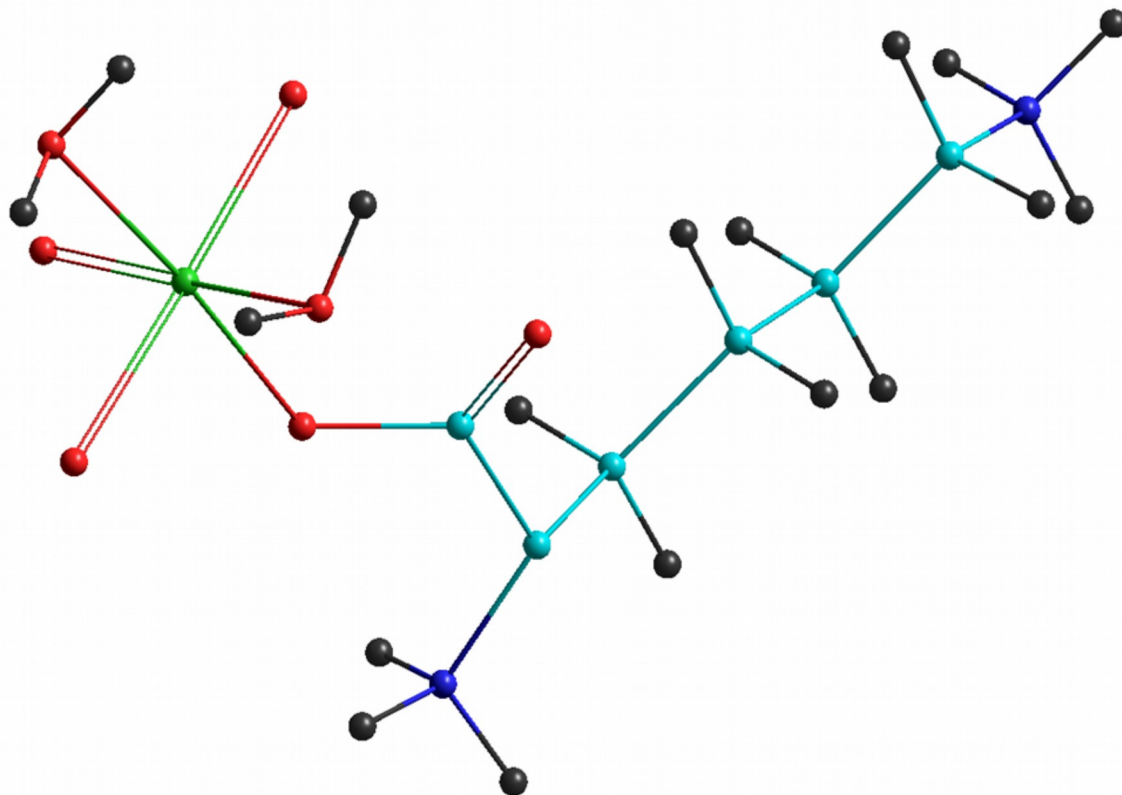
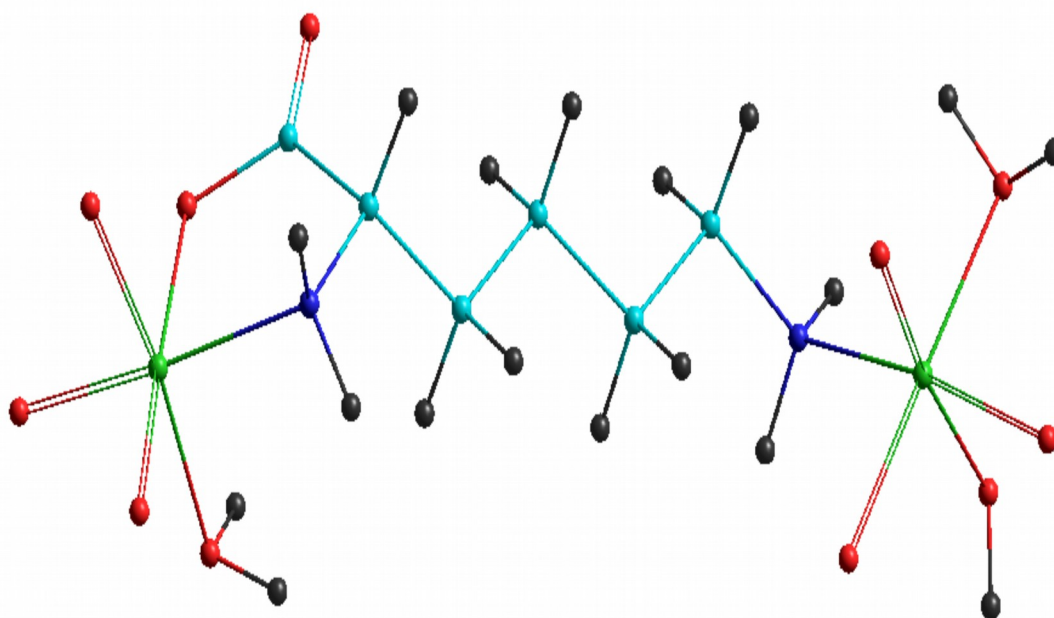


Figura 13. Estructura del complejo $\sigma\text{H}_2\text{MoO}_3\text{C}^+$.

En esta figura se observa la coordinación del ligando de manera monodentada, los protones se encuentran sobre los átomos de nitrógeno de la cadena de la lisina.





Hidrógeno

Oxígeno

Molibdeno

Carbono

Nitrógeno

Figura 14. Estructura del complejo $](\text{OH})(\text{MoO}_3)_2\text{C}^{2-}$

En la figura anterior se observa la coordinación del ligando de manera bidentada por uno de los ligandos lisina. El grupo hidroxilo se encuentra directamente coordinado a uno de los átomos de Mo.

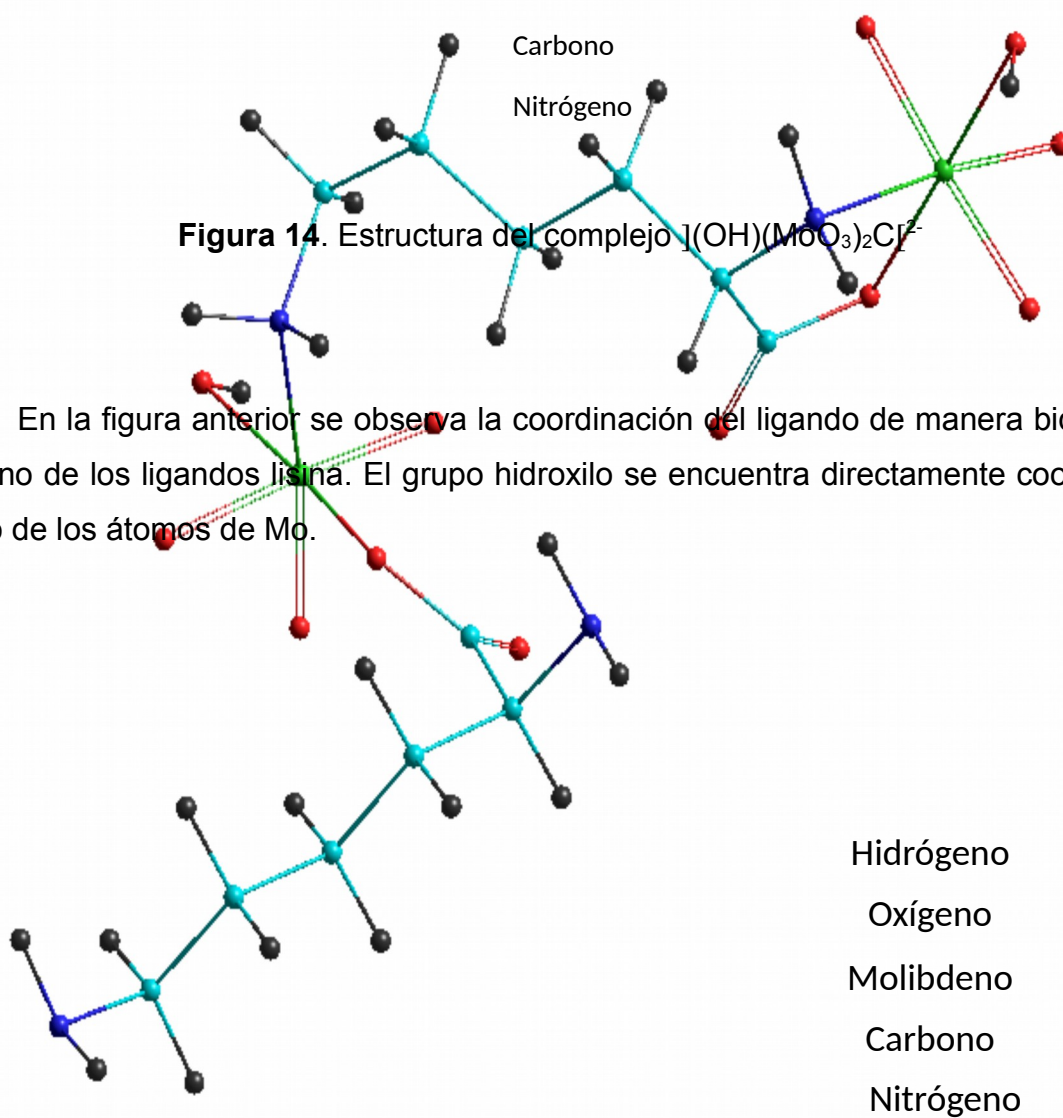




Figura 15. Estructura del complejo $](\text{OH})_2(\text{MoO}_3)_2\text{C}_2[^{4-}$.

Finalmente se propone en la figura anterior, la estructura de la hidroxoespecie $](\text{OH})_2(\text{MoO}_3)_2\text{C}_2[^{4-}$. Se observa la coordinación de uno de los ligandos de manera bidentada y el otro de manera monodentada. Los grupos hidroxilos se encuentran directamente coordinados a los átomos de Mo.

6. Conclusiones

- Se determinaron las constantes de acidez del sistema H^+ -lisina, en NaCl 1.0 M a 25 °C y por medio de medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$: $pK_{a1} = 2.64 (7)$; $pK_{a2} = 9.49(9)$ y $pK_{a3} = 10.11(2)$.
- Fue obtenida la especiación del sistema H^+ -Mo(VI)-lisina y las correspondientes constantes de formación de los complejos obtenidos, utilizando tres relaciones ligando-metal, R , 1, 2, 4, en NaCl 1.0 M a 25 °C y por medio de medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$, utilizando el programa computacional LETAGROP para el tratamiento de los datos: $[H_2(MoO_3)C]^+$, $[(OH)(MoO_3)_2C]^{2-}$ y $[(OH)_2(MoO_3)_2C_2]^{4-}$, con sus respectivas constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$: $\log \beta_{2,1,1} = 22.97(1)$; $\log \beta_{-1,2,1} = 14.19(6)$; $\log \beta_{-2,2,2} = 10.67(3)$.
- En este sistema H^+ -Mo(VI)-lisina, las hidroxoespecies del Mo(VI) están presentes en todas las relaciones ligando R empleadas.
- La especie $[H_2(MoO_3)C]^+$, inhibe parcialmente la formación de heptamolibdatos, siendo esta mayoritaria a $pH < 5$, para las relaciones 1, 2 y 4.

7. Bibliografía

1. M.E. Weeks, *Discovery of the elements*, Obra traducida por A. Sanroma Nicolau Manel Marín Editor, Provenza 273, Barcelona pg. 120 (1949).
2. J.E. Bailar, H.J., Emeleus, A.F., Trotman-Dieckenson, *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Editorial Board, 1^{era} Edición. vol, 3, pág. 700-707, 738,739 (1973).

3. S. Taylor, S. McLennan, *The Continental Crust, Its Composition and Evolution*. Blackwell, Boston (1985).
4. Raúl. Colorado-Peralta, Irán F., S.A. Hernández-Ahuactz, *Structural study of molybdenum(VI) complexes containing bidentate ligands: Synthesis, characterization and DFT calculations*. *Polyhedron*. pág. 72. Septiembre (2013).
5. D. Richens, A.G. Sykes, *Comments Inorg. Chem.*, 1, 141 (1981).
6. L. Améstica, R. Quijada, D. Villaseca, *Propiedades y aplicaciones del Mo en el mercado*, Código 208-7374, INNOVA CHILE, Abril (2010).
7. M., Rada, L. Bolondut, M. Pica. M. Zagrai, *Mixed ionic–electronic conduction and electrochemical behavior of the lead and molybdenum ions in the lead–molybdate–germanate glasses*. *Journal of Non-Crystalline Solids*. vol, 365. pág. 105. Abril (2003).
8. Página web: <http://www.rdnatural.es/plantas-y-nutrientes-para-el-organismo/minerales/molibdeno/>,pág. consultada 23/09/2014.
9. E. Ochiai, *Química Bioinorgánica*. Editorial Reverté S. A. 2da. Edición, España. 283-293 (2003).
10. F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*. Interscience Publishers, 3rd Edition, pág. 967. USA (1972).
11. A.D'Ascoli, *Aportación al Estudio de los Complejos de Molibdeno (VI) y Algunos Acidos Aminopolicarboxílicos*, TD, CES, Postgrado en Química, Facultad de Ciencias, UCV, 5 (2002).
12. Y. Sasaki, L. Sillén, *Acta. Chem. Scand.* 18, 1014 (1964)
13. Y. Sasaki, I. Lindquist, L. G. Sillén, *Inorg. Nucl. Chem.*, 9, 93 (1959).
14. Y. Sasaki, L. G. Sillén, *Ark. Kemi*, 29, 253 (1968).

15. K. Tytko, B. Schönfeld, B. Buss, O. Glemser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12, 330 (1973).
16. A. Sheikh, R.F.M. Al-Nowaiser, A. M., Maqsood, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, vol 366, Issue 1-3, pág 129. Agosto (2010).
17. K. Christopher, M.K.E., Van Holde, *Bioquímica. Editorial: Pearson Educación, S.A, 3ª Edición.* pág. 141-153. Madrid (2002).
18. L. Lehninger. *Bioquímica Las Bases Moleculares De La Estructura y Función Celular*, Ed. Omega Casanova, Barcelona (1973).
19. T. Mckee, J. R. Mckee, *Bioquímica La Base Molecular De La Vida*, 3ª Ed., Mc GrawHill- Interamericana, pg. 126 (2003).
20. L. David, N.M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry. 4th Edition.* pág. 73-84. (2005).
21. L.G. Wade. *Química Orgánica.* Pearson Prentice-Hall. 5ª Edición. Pág 1114-1118, Madrid. (2004).
22. P. Balch, P. *Nutrición, Dieta y Salud.* Penguin Group. Estados Unidos. (1997)
23. Página web <http://www.rdnatural.es/plantas-y-nutrientes-para-el-organismo/aminoacidos/lisina/> consultada el 24-09-14.
24. Garret and Grisham, *Biochemistry*, publishing house. Abebooks, 5th .
25. Y.O Yamauchi, A. Odani, *Pure & Applied Chem.*, 68, 469 (1996).
26. S. Ahrland, E. Avsar, *Acta Chem. Scand.*, A, 30, 15 (1976).
27. D. Rabenstein, T. Sayer, *Anal. Chem. (USA)*, 48, 1141 (1976).
28. Y. Mata, *Estudio de la Formación de complejos de vanadio (V) sistema VO²⁺-Lisina (KCl 3.0 M, 25°C)*, TEG; Facultad de Ciencias, Esc. Química, UCV, Septiembre 2014.

29. A.J. Da Silva, *Estudio de la formación de complejos para el sistema H^+ -Mo(VI)- β -alanina por medio de medidas de fuerzas electromotrices, emf(H) (NaCl 1.0 M, 25 °C)*. TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2012).
30. D.J. Caballero, *Estudio de la formación de complejos de molibdeno (VI) con ácido aspártico*. TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2012).
31. N. Meza Ayola, *Estudio de la formación de complejos de molibdeno (VI) con ácido glutámico*. TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2012).
32. P. Lagrange "Complexes of oxovanadium(IV), dioxovanadium(V) and dioxouranium(VI) with aminoacids in aqueous solution". *J Chim. Phys.* 95, 2280-2299 (1998).
33. Rossotti and Rossotti, *The Determination of Stability Constant*. Ed. Mcgraw-Hill. 1st edition. pág.1, 5,17. (1961).
34. J. D. Martínez, "*Estudio de la formación de complejos de valencia mixta con algunos aminoácidos*" Trabajo ascenso a la categoría de Asistente, Facultad de Ciencias. Escuela de Química, UCV (2010).
35. R. Basolo, R. Johnson, *Química de los Compuestos de Coordinación*, Editorial Reverté (1976).
36. K. Majlesi, K. Zare, *J. of Molec. Liq.*, 125, 66-71 (2009).
37. C.M. Guldberg, P. Waage, *Studies Concerning Affinity, C. M. Forhandling: Videnskabs-Selskabet I. Christiana* 35 (1864).
38. L.G. Sillén. *Master Variables and Activity Scales*, en *Advances in Inorganic Chemistry Series*, 65 (3), 45 (1967).
39. D. Richens, *The Chemistry of Aqua Ions*, John Willey & Sons, Toronto, p. 235 (1976).
40. N. Ingri y F. Brito. *Acta Chem. Scand*, 13, 197 (1959).
41. M. Peña, *Estudio de los complejos de Vanadio(V) con el ácido aspártico en KCl 3.0 M a 25 °C*, TEG, Esc. Quím., Fac. Ciencias, UCV (2008).

42. G. Biederman y L. Sillén. *Arkiv. Kemi.*, 5, p. 425 (1952).
43. F. Brito, N. Ingri: *An. Fís. Quím.*, 56B, 165 (1959).
44. N. Leiva, *Estudio de la formación de los complejos de vanadio (V) con aminoácidos. Sistema H^+ - VO_2^+ -Leucina (KCl 3.0M, 25°C)*. TEG, Esc. de Química, ac. de Ciencias, UCV (2010).
45. L.G. Sillén, *Acta, Chem. Scand.*, 16, 159 (1962). N. Ingrid, L.G. Sillén, *Arkiv Kemi*, 23, 47 (1964).
46. L.G. Sillén, B. Warqvist, *Arkiv Kemi*, p. 31, 315, 341, 353, 365, 377.(1968).
47. A. Sabattini, A. Vacca, P. Gans, *Talanta*. 21, 53 (1974).
48. M. Araujo, *Contribución al estudio de Complejos de Vanadio y Aminoácidos en Solución Acuosa*, Trabajo de Ascenso a la categoría de Profesor Titular, Esc. de Química, Fac. de Ciencias, UCV (2007).
49. H. Nernst, *Annalen der Physik und Chemie* N. F. 31, 760 – 789 (1887).
50. J. M. Goncalves, *Termodinámica del Sistema Vanadio (IV) -acetilacetona (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG., Fac. de Ciencias, Esc. Química UCV (1973).
51. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, P. Gili, S. Domínguez, E. China, R. Hernández-Molina, M.T. Armas, and E. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58:6,501-512 (2005).
52. I.G. Sayce, *Talanta*, 15, 1397 (1968).
53. F. Brito, J Goncalves: Proyecto N° S1-1228, CONICIT, Caracas - Venezuela (1981). F. Brito, A. Mederos. Turbo Pascal 4.01 and 7 versions of Letagrop [9], Projects 14/02.06.87, 27/08.03.90 and 93-032, Education Council, Canary Islands Government, Spain (1987–93).

54. Montilla Carlos J., *Estudio de la formación de complejos de molibdeno (VI) y Prolina por medio de medidas de fuerzas electromotrices*. TEG, Esc. Química, Fac. Ciencias, UCV (2014).