

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



**ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS DE VANADIO (III) Y PROLINA POR MEDIO DE
MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES, *emf*(H)
(KCl 3.0 M, 25 °C)**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de
Venezuela por la Br. Siu Hung
Loy, para optar al título de
Licenciado en Química.

Tutores: Dra. Mary Lorena Araujo y Dr. Felipe Brito Rodríguez

Caracas, Julio de 2012

Quienes suscriben, miembros del Jurado designado por el consejo de la Facultad de Ciencias para examinar el trabajo presentado por la Br. Siu Hung Loy, C.I. 20.630.574, bajo el título **ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS DE VANADIO (III) Y PROLINA POR MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES, $emf(H)$ (KCl 3.0 M, 25 °C)** para optar al Título de Licenciado en Química, consideramos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por los reglamentos respectivos y por tanto, lo declaramos aprobado.

Dr. Felipe Brito (Tutor)

Dra. Mary Lorena Araujo (Tutor)

Dr. Manuel Caetano (Jurado)

Dr. Vito Lubes (Jurado)

Caracas, Julio de 2012.

Dra. Mary Lorena Araujo, profesora e investigadora, Titular de la Universidad Central de Venezuela y el Dr. Felipe Brito Rodríguez, profesor e investigador, Titular del Centro de Equilibrio en Solución.

CERTIFICAMOS: Que el presente Trabajo Especial de Grado titulado: **ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS DE VANADIO (III) y PROLINA POR MEDIO DE MEDIDAS DE FUERZAS ELECTROMOTRICES, $emf(H)$ (KCl 3.0 M, 25 °C)**, que presenta la Br. Siu Hung Loy C. I: 20.630.574 para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en los Laboratorios del Centro de Equilibrios en Solución de la Escuela de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante el año 2011 y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Julio de 2012.

Dr. Felipe Brito (Tutor)

Dra. Mary Lorena Araujo (Tutora)

DEDICATORIA

A mis padres, que han sido un ejemplo de constancia, dedicación y amor. A mis hermanos por el apoyo brindado a lo largo de mi carrera. A mi esposo, por ser mi compañía estos años y a lo más bello que Dios me ha regalado, mi hijo Ismael. Los amo.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente a mi Dios, por darme la fuerza necesaria para terminar esta carrera, por no permitirme decaer ante las adversidades y seguir adelante hasta llegar a la meta. Gracias Dios.

A mis padres Mei Y Part por ser mis aliados en esta vida, que con el más grande amor, me dieron lo mejor y han luchado toda su vida para que yo me supere y tenga una condición de vida mejor que la de ellos.

A mis hermanos Carolina y Yimmi, por ser mis amigos, compartiendo cada momento amargo y felices conmigo, por no juzgarme nunca, y siempre comprender mis problemas.

A mi esposo Carlos por estar estos años maravillosos conmigo, y por regalarme lo más hermoso que puede tener una mujer, mi hijo Ismael. Te amo.

A mis queridas amigas Jesmary, Hecmily, Yoliana, María, Lysmary, Lucibell, Erika, Margadelys, que me acompañaron durante todo este tiempo, siempre con una palabra de aliento, sin importar lo que se presentaran.

A mis amigos Javier, Arturo, Miguel, Carlos David, Carlos Germán, Álvaro, Freddy, Armando, Richard que siempre me regalaron una sonrisa, y que a pesar de que no los veo frecuentemente, estarán siempre en mi corazón.

A todas y cada unas de las personas que conocí en esta hermosa Facultad de Ciencias de la UCV, que fueron en algún momento un apoyo, Gracias totales.

A mis Tutores Dr. Felipe Brito y Dra. Mary L. Araujo por permitirme trabajar mi tesis de grado junto a ustedes, darme su confianza, su amistad y tenerme paciencia.

A la Profesora Karla Carbonell y al Profesor José D Martínez, por toda la ayuda prestada y la paciencia que me tuvieron.

A la profesora Soraya Taboada, Gracias por ser como eres, al profesor Reinaldo Compagnone y al profesor José Ledezma por ser mis guías y aconsejarme.

Al Centro de Equilibrio en Solución (CES) por abrirme sus puertas y recibirme.

A mí querida Facultad de Ciencias por todos estos años que me permitiste recorrer cada rincón. Por cada uno de los recuerdos que se me vienen a la mente, tristes y alegres. A la Escuela de Química que juntos con los profesores me han dado todo el conocimiento que hasta hoy he adquirido para optar por este título.

A mi gran casa de estudio La Casa que Vence las Sombras por permitirme la gran oportunidad de ser parte de esta comunidad ucevista, de educarme y formarme como Licenciada en Química. Siempre querida UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA.

RESUMEN

En el presente trabajo fueron estudiados los siguientes sistemas:

- H^+ - prolina
- H^+ - V(III) – prolina

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

El análisis de los datos experimentales de cada sistema se realizó mediante el programa de mínimos cuadrados LETAGROP, obteniéndose las constantes de acidez β_{pqr} y los valores de pK_a para la prolina y las constantes de estabilidad β_{pqr} de los complejos (p, q, r) del sistema H^+ -V(III)-prolina

Constantes de acidez β_{pqr} y pK_a de la prolina en KCl 3.0 M a 25 °C.

Reacción	$\log \beta_{pqr}$	pK_a
$HC + H^+ \rightleftharpoons H_2C^+$	2,43 (2)	2,43 (2)
$HC \rightleftharpoons H^+ + C^-$	-10,71(3)	10,71(3)
$\sigma(\theta_C)$	0,027	

Constantes de estabilidad β_{pqr} de los complejos del sistema H^+ - V(III) -prolina (KCl 3.0 M a 25 °C).

Complejos	log β_{pqr}		
	$[H_3VC_3]^{3+}$	37,84(5)	37,98(8)
$[H_2VC_2]^{3+}$	-	25,1(2)	-
$[HVC]^{3+}$	12,95 (9)	12,95(3)	13,02(7)
$\sigma(\theta_c)$	0,022		
$\sigma(\theta_{cf})$		0,119	
$\sigma(E) / mV$			1,61

ÍNDICE

SÍMBOLOS.....	10
1. INTRODUCCIÓN	11
1.1. VANADIO COMO ELEMENTO	12
1.2. QUÍMICA DEL VANADIO(III).....	15
1.3. QUÍMICA DE LOS AMINOÁCIDOS.	20
1.3.1. PROLINA.....	22
1.4. COMPLEJOS DE VANADIO (III) Y PROLINA.....	23
2. OBJETIVO.....	25
3. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	27
3.1. LEY DE ACCIÓN DE MASAS	28
3.2. ESCALA DE ACTIVIDADES	28
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	29
4.1. REACTIVOS.....	30
4.2. DISOLUCIONES	30
4.3. INSTRUMENTOS DE MEDIDA.....	31
4.4. MEDIDAS DE $EMF(H)$	32
4.5. PROCEDIMIENTO DE MEDIDA	33
4.5.1. SISTEMA H^+ - PROLINA.....	34
4.5.2. SISTEMA H^+ - V(III)- PROLINA.....	35
4.6. TRATAMIENTO DE LOS DATOS	35
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	37
5.1. SISTEMA H^+ - PROLINA.....	38
5.2. SISTEMA H^+ - V(III)- PROLINA.....	41
6. CONCLUSIONES.....	51
7. BIBLIOGRAFÍA	53
8. APÉNDICE	59

SÍMBOLOS

H, B, C	concentraciones totales (analíticas) de H ⁺ , V(III), prolina (HC)
<i>h, b, c,</i>	concentraciones en equilibrio de H ⁺ , V(III), HC
β_{pqr}	constante de equilibrio de un complejo
C_{pqr}	concentración en equilibrio de un complejo (p,q,r)
{H}	disolución madre de ácido fuerte
{OH}	disolución madre de base fuerte
<i>emf(H)</i>	medidas de fuerza electromotriz (EV)
<i>E</i>	potencial (mV) de la pila REF // S / EV
<i>E_o</i>	potencial estándar (mV) de la pila REF // S / EV
EV	electrodo de vidrio, pila de REF// S / EV
REF	semipila de referencia
M	moles/L
mM	milimoles/L
<i>pH</i>	$-\log h$
S, T	disoluciones del reactor y bureta
θ_B	n° medio de H ⁺ asociados por mol de vanadio
θ_C	n° medio de H ⁺ asociados por mol de prolina
θ_{Cr}	n° medio de H ⁺ asociados por mol de prolina, descontado las contribuciones del ligando y de la hidrólisis del V(III)
U	suma de mínimos cuadrados
ns	n° de experimentos
np	n° de puntos en un experimento
nk	n° de complejos
{mi}	medio iónico

1. Introducción

1.1. Vanadio como elemento

El vanadio es un elemento químico de la primera serie de transición de número atómico $Z=23$, situado en el grupo 5 de la tabla periódica, su símbolo es V y su peso atómico es 50,95 g/mol. ¹

La configuración electrónica es $3d^3 4s^2$, con sus niveles electrónicos incompletos. Es un metal dúctil, blando y poco abundante. Se encuentra en distintos minerales y se emplea principalmente en algunas aleaciones. ¹

El vanadio se parece a algunos otros elementos de transición en que forma muchos compuestos que con frecuencia son complejos por su valencia variable. En solución acuosa, presenta estados de oxidación +2, +3, +4, +5, **tabla 1**, siendo más estables al aire el +5 y el +4 en medio ácido. ²

Tabla 1. Características generales del vanadio en disolución acuosa. ³

Valencia	Coloración	Condiciones	Especies
+2	Violeta	ácido	V^{2+} , VOH^+
+3	Azul-verdoso Marrón	$pH < 2.5$	V^{3+} , $[VOH]^{2+}$, $[V_2(OH)_2]^{4+}$, $[V_2(OH)_3]^{3+}$
+4	Azul marino	$pH < 3$	VO^{2+} , $[VOOH]^+$, $[VO_2(OH)_2]^{2+}$, $VO(OH)_2$
		$4 < pH < 10$	$VO(OH)_2(s)$, $[V_8O_{42}]^{12-}$
	Amarillo claro	$1 < pH < 4$	VO_2^+ , VO_2OH
	Anaranjada	$5 < pH < 7$	$[H_nV_{10}O_{28}]^{n-6}$; (n=3-0)
+5	Incolora	$8 < pH < 10$	VO_3^- , $[V_2O_6]^{2-}$, $[HV_4O_{13}]^{5-}$, $[HV_2O_7]^{3-}$
		$10 < pH < 14$	$[V_4O_{13}]^{6-}$, $[HVO_4]^{2-}$, $[V_2O_7]^{2-}$, $[HVO_4]^{2-}$, $[V_2O_7]^{4-}$, $[VO_4]^{3-}$

La química de coordinación del vanadio esta fuertemente influenciada por las propiedades *redox* del centro metálico.¹

El vanadio está presente en la naturaleza en una proporción aproximada del 0,02 %. Este elemento esta asociado a minerales importantes como la patronita (un sulfuro complejo), la vanadinita y la carnotita.³

Es difícil obtener vanadio en estado muy puro, debido a que es muy reactivo con respecto al oxígeno, nitrógeno y carbono. Su principal uso comercial es en aleaciones de aceros y de hierro colado, a los que imparte ductilidad y resistencia al choque. La producción comercial se limita en su mayor parte a la obtención de una aleación de hierro como el ferrovanadio. Se reporta que funde a aproximadamente 1700 °C, pero la adición de carbono (intersticialmente) eleva el punto de fusión de una manera notable. El vanadio que contenga 10% de carbono funde a aproximadamente a 2700 °C.¹ El metal puro es resistente a la corrosión y de textura dura con coloración gris acero. En estado macizo no reacciona con el aire, agua, álcalis o ácidos, no oxidantes con excepción del HF a temperatura ambiente. Se disuelve en HNO₃ y agua regia.⁴

El vanadio lo podemos encontrar en materiales fósiles tales como petróleo, carbón, rocas bituminosa, piedra caliza y en los sedimentos.⁶

El vanadio es un elemento que juega un rol importante en la química bioinorgánica, ya que participa en la fosforilación enzimática de varias formas de vida, incluyendo el hongo venenoso *agárica* (*amanita muscaria*) y ciertos *tunicados* llamados *ascidias* (**figura 1**), los cuales son capaces de concentrar el vanadio. En otros organismos el vanadio es la parte del sitio activo de algunas enzimas.⁵

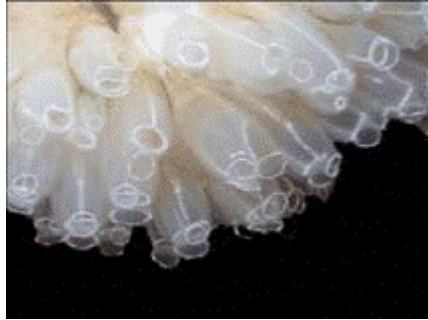
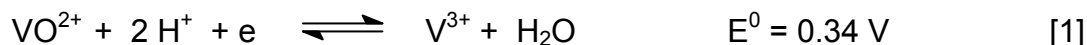


Figura 1. Muestra de una *ascidia*.⁷

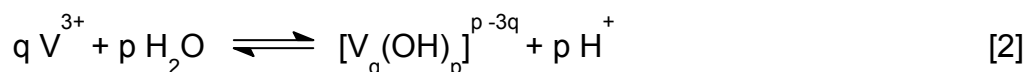
Estos organismos poseen una variedad de mecanismos para asimilar los metales de transición necesarios para la actividad normal metabólica. Las *ascidias* son un caso, ya que muestran una capacidad notable de secuestrar, reducir y almacenar el vanadio en células especializadas de su sangre, llamadas *vanadocitos*.⁵

La mayor acumulación de vanadio en los seres humanos tiene lugar a través de las comidas, como es trigo, semilla de soja, aceite de oliva, aceite de girasol, manzanas y huevos.⁶

En la **figura 2** se muestran esquemáticamente las propiedades *redox* y ácido-base del vanadio, en términos del potencial *redox* E vs. pH . Las líneas de trazos discontinuos corresponden a la óxido-reducción del agua en la zona específica⁸ y las líneas verticales indican los equilibrios ácido-base.



El V(III) sufre reacciones de hidrólisis, según la reacción [2]. Existe bastante bibliografía sobre este tema.¹²⁻¹⁴



Jezowska y Pajdowski¹⁵⁻¹⁷ citan trabajos no publicados de Pajdowski (KCl 1.0 M, 25.5 °C), quien a partir de medidas de *emf*(EV) propuso las especies $[\text{VOH}]^{2+}$ y $[\text{V}(\text{OH})_2]^+$.

Gandebœuf y Souchay¹⁸ realizaron medidas de *emf* (H) (NaClO_4 1.0 M, 20°C) en los intervalos $6.7 \leq \text{V(III)} \leq 20$ mM, $1.56 \leq \text{pH} \leq 3.58$ y $0 \leq \theta_B \leq 1.44$ y de UV-Vis (320, 436 nm). La intensidad de la banda de absorción a 436 nm crece desde $\text{pH} \approx 2.2$ a 3.0 y seguidamente, decrece hasta $\text{pH} \approx 3.5$. Propusieron las especies $[\text{VOH}]^{2+}$ y $[\text{V}_2(\text{OH})_3]^{3+}$. Experimentos análogos (Na_2SO_4 0.4 M, 20°C) para $\text{V(III)} = 10 - 30$ nM y $\text{pH} = 2 - 3.8$, indican la presencia de los complejos $[\text{VOH}]^{2+}$ y $[\text{V}_3(\text{OH})_6]^{3+}$.

Sillén¹⁹ cita resultados no publicados de Brito mediante medidas de *emf* (Pt(H₂)) (NaClO_4 3.0 M, 25°C), que indican la presencia de los complejos $[\text{VOH}^{2+}]$ y $[\text{V}(\text{OH})_2]^+$ y especies polinucleares.

Newton y Backer,²⁰ a partir del estudio de la cinética de la reacción entre disoluciones ligeramente ácidas de V(IV) y V(II) (LiClO_4 1.0 M, 25°C), propusieron la formación de un intermediario de fórmula V_2O^{4+} que absorbe a 425 nm.

Pajdowski, ^{21,22} empleando medidas de *emf* (EV) (NaCl 1.0 y 3.0 M, 25°C), propuso los complejos $[\text{VOH}]^{2+}$ y $[\text{V}(\text{OH})_2]^+$ y $[\text{V}_2(\text{OH})_2]^{4+}$.

Brito, ¹⁹ a partir de medidas de *emf* (EV) y *emf* (Pt(H₂)) (KCl 3.0 M, 25°C), propuso las especies $[\text{VOH}]^{2+}$, $[\text{V}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{V}(\text{OH})_2]^+$ y $[\text{V}_2(\text{OH})_3]^{3+}$.

Padjowski, ⁹ utilizando medidas de UV-Vis (320, 436 nm) (NaCl 1.0, 25 °C) **figura 3**, encontró que: (1) para $\lambda = 29.2$ nm la intensidad de la banda a 436 nm crece desde $\text{pH}=2.14$ a 3.18 y seguidamente, decrece hasta $\text{pH}=4.12$, mientras que la banda a 320 nm siempre crece desde $\text{pH} = 2.72$ a 4.20. Esto datos estaban de acuerdo con la formación de las mismas especies que había encontrado a partir de medidas de *emf* (H, EV), ^{21,22} si bien la disminución de la absorbancia a $\text{pH} > 3$ no puede ser debida al cambio del dímero $[\text{V}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ por $[\text{V}(\text{OH})_2]^+$, puesto que la proporción de esta última especie debería aumentar con el pH , lo cual no sucede. Por esta razón, atribuyó el efecto anterior a la formación de un nuevo complejo polinuclear con una relación OH/ V grande.

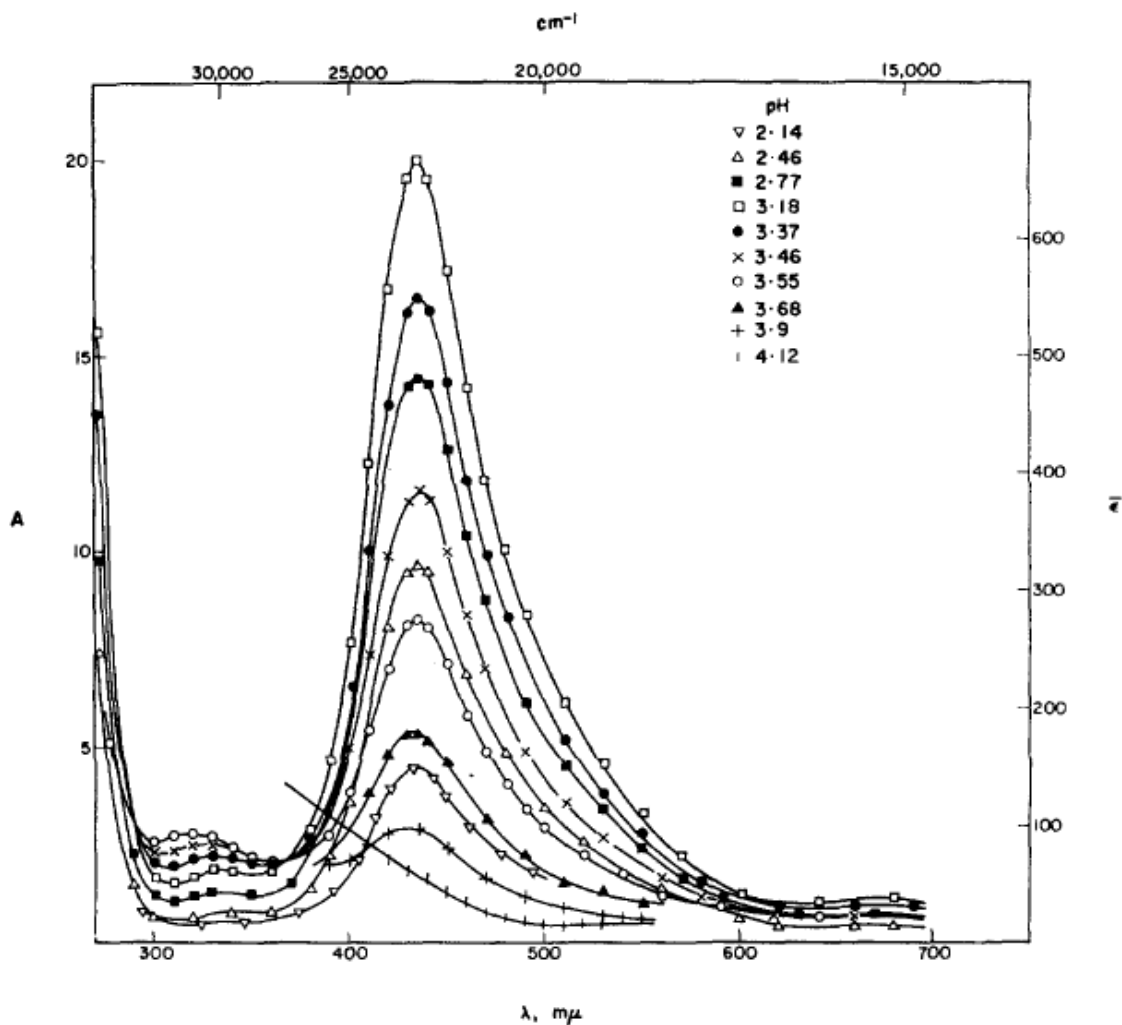
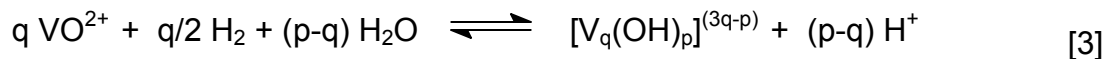


Figura 3. Espectro de absorción de V(III) 2.92 mM (NaCl 1.0 M, 25°C) a diferentes pH ; la escala de la derecha indica el promedio del coeficiente de extinción.⁹

Padjowski⁹ también llevó a cabo medidas de susceptibilidad magnética (NaCl 3.0 M, 20 °C), en los intervalos $0.52 \leq pH \leq 2.82$ y $0.102 \leq B \leq 0.510$ M, encontrado el valor $\mu_{ef} = 2.7$, para el momento magnético efectivo, lo cual parece indicar que los electrones d^2 del V(III) se encuentran desapareados, tanto en el ión V^{3+} como en las disoluciones hidrolizadas. Ahora bien, otros iones de transición paramagnéticos al hidrolizarse formando dímeros pierde su paramagnetismo,²³⁻²⁶ lo cual ha sido atribuido a la presencia de puentes metal-O-metal.²⁷ Puesto que las disoluciones hidrolizadas de

V(III) no pierden el paramagnetismo, Padjowski llegó a la conclusión que el dímero debe poseer la estructura $[V_2(OH)_2^{4+}]$ en lugar de $[V_2O^{4+}]$. Sin embargo, recientemente, Kanamori ²⁷ a partir de un estudio del comportamiento de las disoluciones de V(III) Vs pH por espectrometría Raman, ha concluido que dicho dímero debe poseer un puente μ -oxo, en lugar de la estructura bis- μ -hidroxo propuesta por Padjowski.

Mateo y Brito ²⁸ estudiaron este sistema por medio de medidas de $emf(Pt(H_2))$ (KCl 3.0 M, 25°C) y en los intervalos $6 \leq B \leq 160$ mM, $0.5 \leq pH \leq 3.25$ y $0 \leq \theta_B \leq 0.85$. El análisis de los datos $\theta_B(pH)_B$ mediante métodos gráficos ²⁹ y de computación digital, ³⁰ indicó la presencia de las especies $[V(OH)^{2+}]$, $[V_2(OH)_2^{4+}]$ y $[V_2(OH)_3^{3+}]$. Además, puesto que las disoluciones de V(III) medidas fueron preparadas a partir de disoluciones de V(IV) de composición (1/2 VO, H, K) Cl 3.0 M reduciendo con H_2 en presencia de Pt platinado y mantenidas en estas condiciones, estos datos también fueron analizados suponiendo que el ión V^{3+} y sus productos de hidrólisis son complejos del ión VO^{2+} e H_2 , de acuerdo a la reacción [3], lo cual permitió además determinar el valor del potencial normal E_0 de la pareja V(IV)/V(III).³⁰



Además, Brito *et al.*³¹ determinaron por calorimetría los cambios de entalpía y entropía de las reacciones de hidrólisis del V(III) en las mismas condiciones experimentales (KCl 3.0 M, 25 °C).

Recientemente, Meier *et al.*,¹³ a partir de medidas de emf (V(III)/V(II), para V(III) = 1-2.5 mM (NaCl 1.0 M, 25 °C) y medidas $UV-Vis$ (430nm) para la concentración total de vanadio $B = 5-10$ mM en las mismas condiciones, supusieron los complejos $[VOH^{2+}]$, $[V_2(OH)_2^{4+}]$, $[V(OH)^{2+}]$, $[V_3(OH)_8^+]$ y $[V_4(OH)_{12}]$.

En fin, Buglyo *et al.*,¹⁴ empleando medidas de *emf*(EV) y *UV-Vis* (430 nm para $V(III) = 0.5 - 8 \text{ mM}$, $pH = 1.9 - 4.5$ (KCl 0.2 M, 25 °C), propusieron las especies $[VOH^{2+}]$, $[V_2(OH)_2^{4+}]$, $[V(OH)_2^{2+}]$ y $[V_3(OH)_8^+]$.

La mayoría de los resultados de la bibliografía coinciden en que a $pH \leq 2.5$ existen exclusivamente los complejos $[VOH^{2+}]$, $[V_2(OH)_2^{4+}]$. Sin embargo, a pH superiores está en duda cuales son las especies predominantes, es decir, $[V(OH)_2^{2+}]$,⁹ $[V_2(OH)_3^{3+}]$,^{28,30,31} $[V(OH)_2^+]$, $[V_3(OH)_8^+]$ y $[V_4(OH)_{12}]$,¹³ $[V(OH)_2^+]$, $[V_3(OH)_8^+]$ ¹⁴ o bien, algún otro conjunto.

Recientemente, Lubes³² empleando medidas de *emf*(H) (KCl 3.0, 25°C) trabajando en el intervalo $3.5 \leq pH \leq 6$, propuso un modelo constituido por las especies $V(OH)^{2+}$, $V_2(OH)_2^{4+}$, $V(OH)_2^+$ y $V_3(OH)_8^+$, el cual es similar al de Buglyo *et al.*,¹⁴ aunque los valores de las constantes de equilibrio obtenidas son algo distintas tomando en cuenta las distintas escalas de actividades utilizadas. Así mismo, igual que estos autores, tampoco encontramos evidencia del tetrámero neutro $V_4(OH)_{12}$, propuesto por Meier *et al.*¹³.

1.3. Química de los aminoácidos.

Los aminoácidos son una importante clase de compuestos orgánicos que contienen un grupo amino ($-NH_2$) y un grupo carboxilo ($-COOH$); sin embargo, generalmente se emplea este término para indicar un ácido carboxílico con un grupo amino en posición α . El α - aminoácido más sencillo es la glicina. Con excepción de ésta los α - aminoácidos son quirales.³⁴ Veinte de estos compuestos son los constituyentes de las proteínas y todos ellos responden a la fórmula general de la **figura 4**.

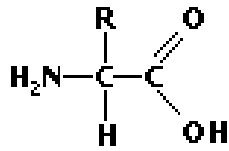


Figura 4. Estructura general de un aminoácido.³⁴

Los α - aminoácidos combinan muchas propiedades y reacciones tanto de las aminas como de los ácidos carboxílicos. Sirven de materia prima en la obtención de otros productos celulares, como hormonas y pigmentos. Además, varios de estos aminoácidos son intermediarios fundamentales en el metabolismo celular.³

Se han propuesto varios métodos para clasificar los aminoácidos sobre la base de sus propios valores de R, **figura 4**. Existen cuatro grupos.

1. Grupo R no polares o hidrófobos: Esta familia contiene cinco aminoácidos con grupos R que son hidrocarburos alifáticos (alanina, leucina, isoleucina, valina, prolina) dos con anillos aromáticos (fenilalanina y triptofano) y uno que contiene azufre (metionina).³⁵ Como grupo, estos aminoácidos son menos solubles en agua que los aminoácidos con grupos R polares.
2. Grupo R polares pero sin carga: son relativamente más solubles en el agua que los aminoácidos con grupo R no polares. Sus grupos R contienen grupos funcionales polares neutros, que pueden establecer enlaces de hidrógeno con el agua.
3. Grupo R con carga positiva: los aminoácidos básicos, en los que los grupos R poseen carga (+) neta a $pH= 7$, poseen todos seis átomos de carbono.³⁵
4. Grupos R con carga negativa: los dos miembros de esta clase son, el ácido aspártico y glutámico, cada uno de los cuales presenta un segundo grupo

carboxílico que se halla completamente ionizado y por tanto cargado negativamente a pH 6- 7. ³⁴

1.3.1. Prolina

La prolina (ácido 2- pirrolidincarboxílico) es uno de los 20 aminoácidos constituyentes de las proteínas. Es en sentido estricto un iminoácido. La cadena lateral de la prolina, **figura 5**, está unida tanto al átomo de carbono adyacente al grupo carboxilo como al átomo de nitrógeno. Esto da lugar a una molécula anular, que hace que la prolina tenga una conformación relativamente rígida. ³⁵

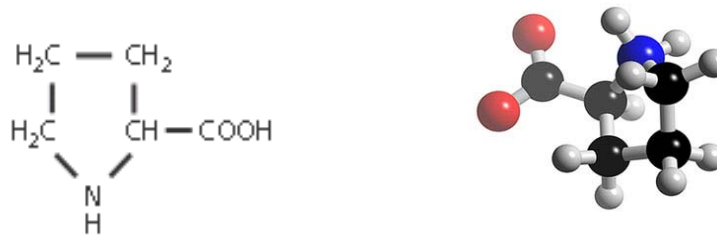


Figura 5. Estructura de la prolina. ³⁵

La prolina es un aminoácido que tiene un anillo de pirrol, una estructura especial que es importante para las propiedades de polipéptido. Por un lado, la estructura cíclica debilita las interacciones de atracción entre moléculas de L-prolina debido al efecto estérico, que hace la fácil solvatación, esto indica que el calor de absorción del proceso de deshidratación y la contribución positiva de entalpía por interacción de los coeficientes es relativamente poco. ³

Este aminoácido no esencial se forma directamente a partir de la cadena penta carbonada del glutamato. Es una molécula hidrófoba.

La prolina está involucrada en la producción del colágeno. Está también relacionada con la reparación y mantenimiento de los músculos y huesos.

En la **tabla 2** se muestran las constantes de acidez de la prolina, reportadas en la bibliografía.

Tabla 2. Valores de constantes de acidez de la prolina reportados en la bibliografía.

Medio iónico (M = mol/ L)	°C	pK_{a1}	pK_{a2}	referencias
KCl 0.1 M	25		10.58	36
KCl 0.1 M	25		10.62	37
KCl 0.1 M	20		10.52	38
KCl 0.1 M	20		10.63	39
0.5 M NaClO ₄	25	2.05	10.72	40
KCl 0.1 M	25	1.92	10.55	41
KCl 0.1 M	25		10.58	42
no especificado	-		10.33	43
KCl 0.1 M	20	2.02	10.48	44

Se observa que los valores de pK_a son del mismo orden para similares condiciones de medio iónico y temperatura.

1.4. Complejos de vanadio (III) y prolina

Hace años, Podsiadly y Karwecka⁴⁰ realizaron un estudio del sistema $H^+ - V(III)$ – prolina por medio de medidas de *emf* (H), UV-Vis y dicroísmo circular en NaClO₄ 0.5 y a 25 °C, en el intervalo $2 \leq pH \leq 5$. La **tabla 3** reúne sus resultados en el nivel de reacciones [4].

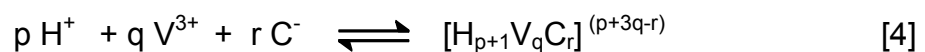


Tabla 3. Constantes de estabilidad de complejos formados en el sistema H^+ - V(III) – prolina ($NaClO_4$ 0.5, 25 °C).⁴⁰

Complejo	log β_{pqr}
$[HVC]^{3+}$	13.58(9)
$[VC]^{2+}$	11.06(3)
$[OHVC]^+$	6.78(5)
$(OH)_2VC$	2.20(1)

2. Objetivo

El objetivo principal de este trabajo comprendió el estudio de los siguientes sistemas:

- H^+ - prolina
- H^+ - vanadio(III) – prolina

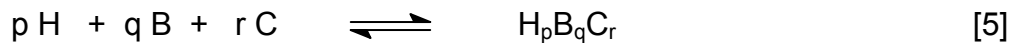
por medio de medidas de *emf(H)* a 25°C y en KCl 3.0 M como medio iónico inerte.

Este trabajo forma parte de un proyecto en curso del CES sobre la estabilidad de los complejos de V(III), V(IV), V(IV,V) y V(V) con distintos aminoácidos en KCl 3.0 M y a 25 C.

3. Fundamento teórico

3.1. Ley de acción de masas

En disolución la interacción de varios reactivos H, B y C para formar uno ó varios complejos $H_pB_qC_r$, brevemente (p, q, r) según el esquema general de reacciones [5], se cuantifica el equilibrio para cada especie, por la ley de acción de masa (LAM) [6],



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

siendo h , b y c las concentraciones en equilibrio de los reactivos y c_{pqr} , β_{pqr} y Φ_{pqr} la concentración, la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad del complejo (p, q, r), respectivamente.²

3.2. Escala de actividades

Desde los años cincuenta 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 KCl 3.0 M y mantener la concentración de las especies reaccionantes, por ejemplo, H^+ , VO^{2+} , HC y productos (p, q, r) mucho más baja que la de los iones del medio, es decir, K^+ y Cl^- . Entonces es posible emplear concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas como la LAM, la ecuación de Nernst, etc.⁴⁵

Esto es tan válido como lo tradicional, ya que la única diferencia radica en que se está utilizando una escala de actividades diferente. 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 disolvente, es decir, el medio iónico puro.⁴⁶

4. Metodología experimental

4.1. Reactivos

Fueron empleados los siguientes reactivos:

- HCl, KOH ampollas Fixanal Riedel - Haën 100 mM
- KCl Merck p.a
- L-prolina Merck p.a.
- $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Merck p.a.
- N_2 libre de O_2 y CO_2
- Agua tridestilada
- KHCO_3 Merck p.a.

4.2. Disoluciones

A partir de los reactivos anteriores se prepararon las disoluciones de la **tabla 4**.

Tabla 4. Disoluciones empleadas en este trabajo.

Disolución	Método preparación
{mi}	Medio iónico KCl 3.0 M, por pesada de KCl seco, disolviendo en agua y aforado en atmósfera de N_2
{H}	Disolución (K, H)Cl 3.0 M, H_0 M en H^+ , por pesada de KCl, agregando la ampolla de HCl, aforado en atmósfera de N_2 y normalizado vs. KHCO_3 recristalizado y seco
{OH}	Disolución de K(OH,Cl) 3.0 M, A_0 M en OH^- , por pesada de KCl agregando la ampolla de KOH; aforado en atmósfera de N_2 y normalizando vs. la disolución {H}
{VO ²⁺ }	Disolución de V(IV) se preparó por pesada de la sal $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
{V ³⁺ }	Se preparó a partir de la disolución {VO ²⁺ } reduciendo con H_2 en un reactor provisto de un electrodo de malla de Pt platinado, ⁴⁷ según la reacción: $q \text{VO}^{2+} + (q - p) \text{H}^+ + q/2 \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{V}_q(\text{OH})_p^{3q-p} + (q - p) \text{H}_2\text{O}$
L-prolina	Se empleó por pesada a partir del producto comercial recristalizado y seco

4.3. Instrumentos de medida

- (a) vaso de reacción (100 mL) Metrohm EA 876-20
- (b) *pH*-metro Radiometer PHM 240
- (c) eléctrodo de vidrio con referencia interna Radiometer PH C2401-8
- (d) termostato CES-227
- (e) frascos lavadores de N₂
- (f) material de volumétrico calibrado

El vaso de reacción de paredes dobles es de vidrio Pyrex, de unos 100 mL y termostatizado a 25 °C. Está provisto de una tapa con varias bocas disponibles para el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y la salida de gas inerte, **figura 6**.



Figura 6. Esquema del sistema de medidas de *emf*(H). (a) vaso de reacción (100 mL) Metrohm EA 876-20, (b) *pH*-metro, (c) electrodos, (d) termostato de agua, (e) frascos lavadores N₂, (f) bureta.⁴⁷

4.4. Medidas de $emf(H)$

La medida de $emf(H)$ es el método más conveniente para la determinación de constantes de estabilidad, debido a que permite medir al menos una de las concentraciones en equilibrio de las especies iónicas en disolución con gran exactitud y sin suposiciones.^{32,46}

En este trabajo la concentración de los iones H^+ en equilibrio h se determinó mediante la pila [7], donde REF = KCl 3.0 M / KCl 3.0 M, Hg_2Cl_2 / Hg , Pt; **S** = disolución problema en equilibrio y EV = electrodo de vidrio.



A 25 °C el potencial (mV) de la pila [7] viene dado por la ecuación [8], siendo E_0 el potencial normal y J , una constante relacionada con el potencial de la unión líquida.^{32,44}

$$E = E_0 + J h + 59.16 \log h \quad [8]$$

Ahora bien, en las disoluciones que sólo contienen ácido o base fuerte, se cumple el balance de H^+ [9].⁴⁶

$$h = \mathbf{H} + K_w h^{-1} \quad [9]$$

A $pH < 7$ se tiene que $h \approx \mathbf{H}$ y la ecuación [8] se transforma en la [10].

$$E - 59.16 \log \mathbf{H} = E_0 + J \mathbf{H} \quad [10]$$

En consecuencia, se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila [7], valorando una alícuota de la solución **{H}** por adiciones sucesivas de la disolución **{OH}**, hasta alcanzar el punto de equivalencia.

4.5. Procedimiento de medida

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

La disolución del reactor se mantuvo agitada magnéticamente bajo atmósfera de N_2 , libre de CO_2 y O_2 , burbujeando el gas a través de una serie de frascos lavadores que contenían disoluciones de V(II) en medio ácido y en presencia de Zn(Hg), HCl 0.1 M, KOH 0.1 M y KCl 3.0 M, con el fin de eliminar O_2 , impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico, respectivamente. Tanto el equipo, como el operador en un ambiente termostatzado a 25,0 °C. ⁴⁷

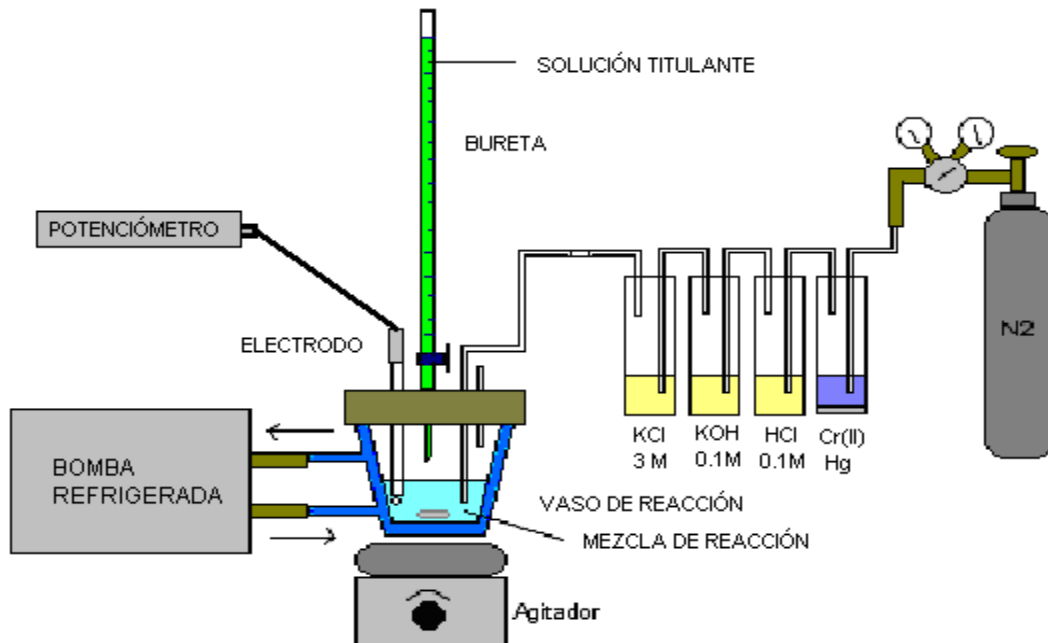


Figura 7. Diagrama del equipo de medición empleado.

Se realizaron varias series de experimentos, cada uno de ellos en dos *etapas*. La *etapa 1* consistió en una titulación ácido-base para determinar los valores de E_0 y J de la pila [7]. Para ello se colocó en el reactor una alícuota de disolución $\{H\}$, la cual seguidamente fue valorada con alícuotas sucesivas de la disolución $\{OH\}$ hasta un punto cercano a la neutralidad.

4.5.1. Sistema H^+ - prolina

Para el sistema H^+ - HC, una vez finalizada la *etapa 1*, se continúa la *etapa 2* agregando una cantidad pesada de ligando y valorando con adiciones sucesivas de la disolución $\{H\}$ y/o $\{OH\}$.

De esta manera, se obtuvo un conjunto de datos $(\mathbf{H}, \mathbf{C}, (v, E)_{np})_{ns}$, donde ns el n° de experimentos y np el n° de puntos en cada experimento.

4.5.2. Sistema H^+ - V(III)- prolina

En el sistema H^+ - V^{3+} - C^- al finalizar la *etapa 1* se procedió con la *etapa 2*, agregando una cantidad pesada de prolina y una vez disuelta, se añadió una alícuota de la disolución $\{\text{V}^{3+}\}$, continuando la valoración por adición sucesiva de la disolución $\{\text{H}\}$ en algunos casos y $\{\text{OH}\}$ en otros, con el fin de determinar las constantes de estabilidad β_{pqr} de las especies formadas. Se emplearon las relaciones ligando:metal $R = 2, 5$ y 10 . De esta forma se obtuvo un conjunto de datos $(\mathbf{H}, \mathbf{B}, \mathbf{C} (v, E)_{np})_{ns}$.

4.6. Tratamiento de los datos

Los datos experimentales $(\mathbf{H}, \mathbf{C}, (v, E)_{np})_{ns}$ del sistema H^+ - prolina y $(\mathbf{H}, \mathbf{B}, \mathbf{C} (v, E)_{np})_{ns}$ del sistema H^+ - V(III)- prolina fueron tratados utilizando el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.^{48, 49}

Para la *etapa 1* se minimizo la función [11] para obtener así los valores de E_0 y J de la pila [7].

$$U_1 = \Sigma (h - \mathbf{H})^2 \quad [11]$$

Para la *etapa 2* los datos fueron analizados mediante minimizando las funciones [12] y [13] , donde $\theta_B (= (\mathbf{H} - h) / \mathbf{B})$ y $\theta_C (= (\mathbf{H} - h) / \mathbf{C})$ son el n° medio de protones asociados por mol de metal y ligando, respectivamente

$$U_2 = \sum (\theta_B - \theta_B^*)^2 \quad [12]$$

$$U_2 = \sum (\theta_C - \theta_C^*)^2 \quad [13]$$

Las variables θ_C^* y θ_B^* representan los correspondientes valores teóricos, calculados según el modelo de nk especies $(p, q, r, \beta_{pqr})_{nk}$.

Puesto que las sumas de mínimos cuadrados [12] y [13] se pueden considerar una función [14] de las constantes de estabilidad β_{pqr} y de los nks posibles errores

$$U = U ((\beta_{pqr})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [14]$$

sistemáticos ks cometidos en la determinación de los parámetros E_O y J de la ecuación [8] o bien, de las concentraciones totales **H**, **B** y **C** de los reactivos involucrados, variando sistemáticamente la combinación de nk especies y nks errores, se puede encontrar el modelo $(p, q, r, \beta_{pq})_{nk}$ que en el último término, incluya todas las especies razonablemente posibles, hasta alcanzar un mínimo para la expresión [15], siendo n el número de puntos experimentales.

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{n - nk}} \quad [15]$$

5. Resultados y discusión

5.1. Sistema H^+ - prolina

La **figure 8** muestra los datos experimentales para el sistema H^+ - prolina (HC) en términos de la función $\theta_C(pH)$. Las líneas de trazo son las curvas calculadas con las constantes β_{pqr} de la **table 5**. Se observa un buen ajuste de los datos con el modelo propuesto.

Tabla 5. Valores de β_{pqr} y pK_a para el sistema H^+ -prolina en KCl 3.0 M y a 25 °C.

Reacción	$\log \beta_{pqr}$	pK_a
$H^+ + HC \rightleftharpoons H_2C^+$	2.34 (2)	2.34 (2)
$HC \rightleftharpoons C^- + H^+$	-10.71(3)	10.71(3)
$\sigma(\theta_C)$	0.027	

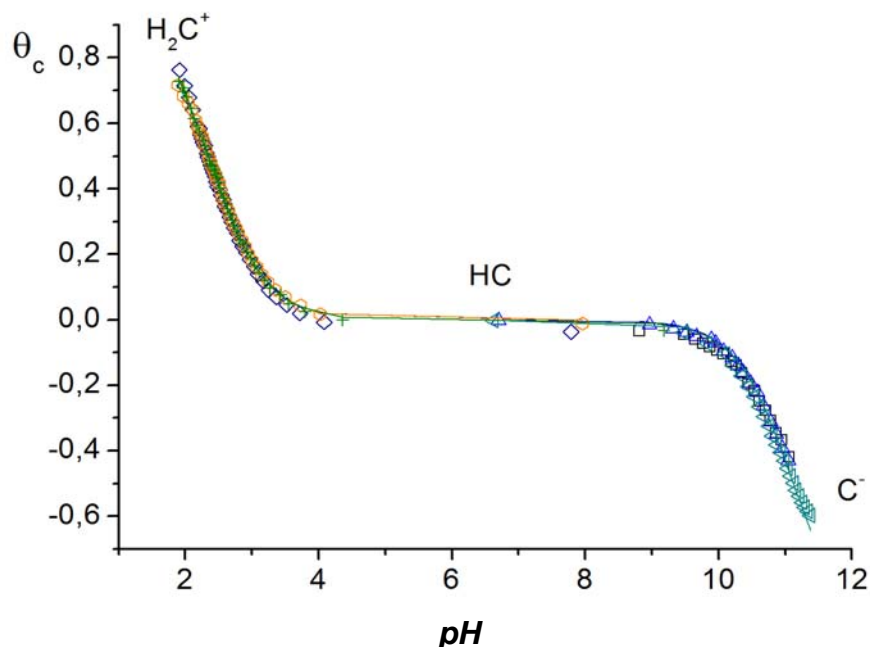


Figure 8. Z_C , número medio de H^+ asociados por mol de ligando vs pH del sistema H^+ -prolina (HC) en KCl 3.0 M y a 25 °C para $C = 5$ mM. Las líneas de trazo continuo representan curvas teóricas calculadas con las constantes de la **tabla 5**.

En la figura se observa una inflexión acentuada para $\theta_C = 0$, donde predomina la especie HC, así como dos tendencias para $\theta_C \approx 1$ y ≈ -1 , que corresponden, respectivamente, a la toma de un H^+ por la especie neutra HC para formar el catión H_2C^+ , el cual predomina a pH ácidos y la pérdida del mismo para formar el anión C^- , que predomina a pH básicos.

Con los valores dados en la **tabla 5** fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies para este sistema, **figura 9**.

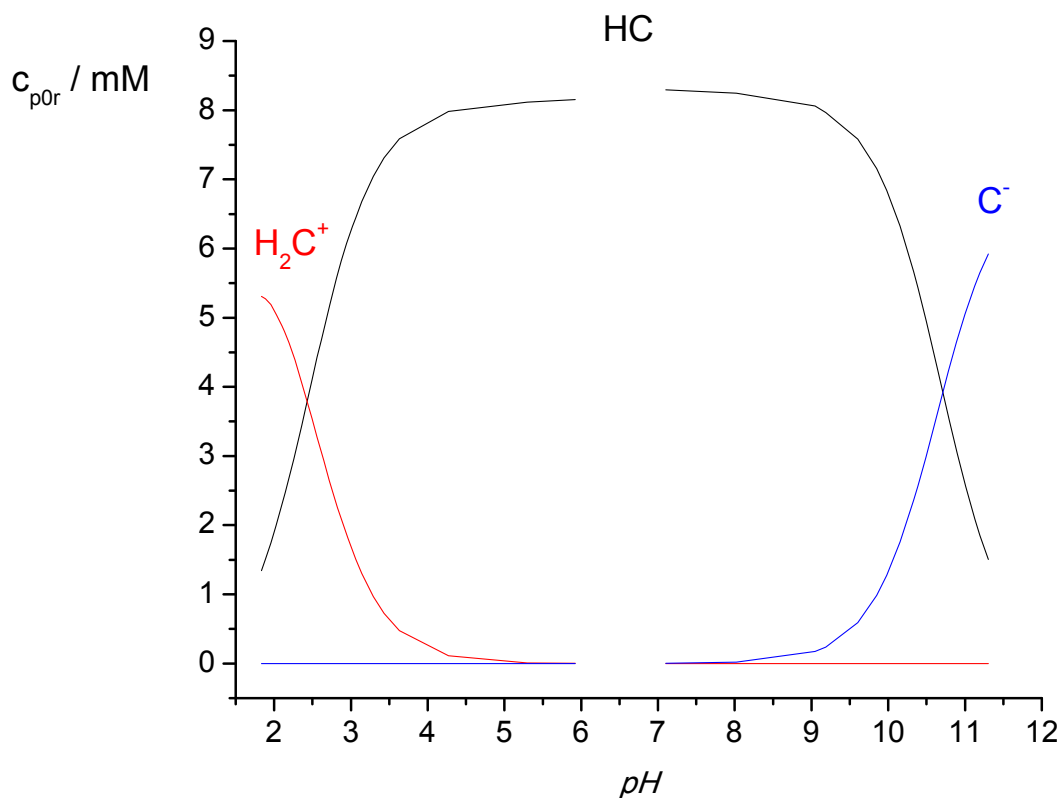


Figura 9. Diagrama de distribución de las especies del sistema H^+ - prolina (KCl 3.0 M, 25 °C).

A modo comparativo se muestra en la **tabla 6** los valores e pK_a de este trabajo y los reportados en la referencia 49 en las mismas condiciones experimentales (KCl 3.0 M, 25 °C).

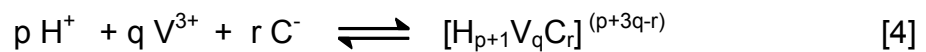
Tabla 6. Valores de pK_a de este trabajo y los reportados en la referencia 49 (KCl 3.0 , 25 °C).

pK_{a1}	pK_{a2}	$\sigma(\theta_c)$	referencias
2.34 (1)	11.12 (1)	0.014	49
2.34 (2)	10.71(3)	0.027	este trabajo

Se observa una diferencias en el valor de pK_{a2} quizás debido a errores experimentales indeterminados, como el uso de KOH carbonatada, etc..

5.2. Sistema H^+ - V(III)- prolina

Las constantes de estabilidad de los complejos del sistema H^+ - V(III)- prolina fueron determinadas de acuerdo al esquema de reacción [4].



Los datos fueron analizados minimizando tanto el potencial E de la pila [8] como las funciones θ_c y θ_{cf} .

En las **figura 10 y 11** se muestran los datos $E(pH)$ y $\theta_c(pH)$, respectivamente, para las relaciones $R = 2, 5$ y 10 . Las constantes de estabilidad obtenidas se reúnen en la **tabla 7**.

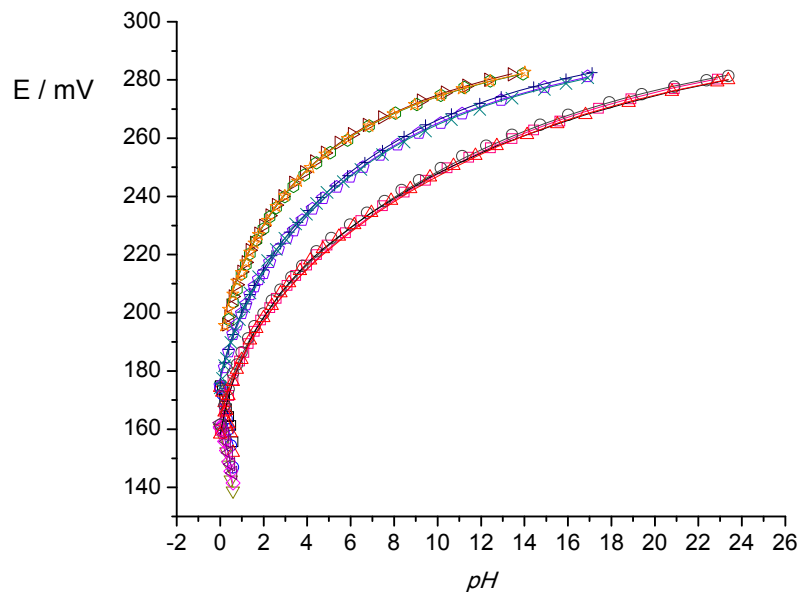


Figura 10. Datos $E(pH)$ del sistema H^+ -V(III)-prolina (KCl 3.0 M, 25 °C).

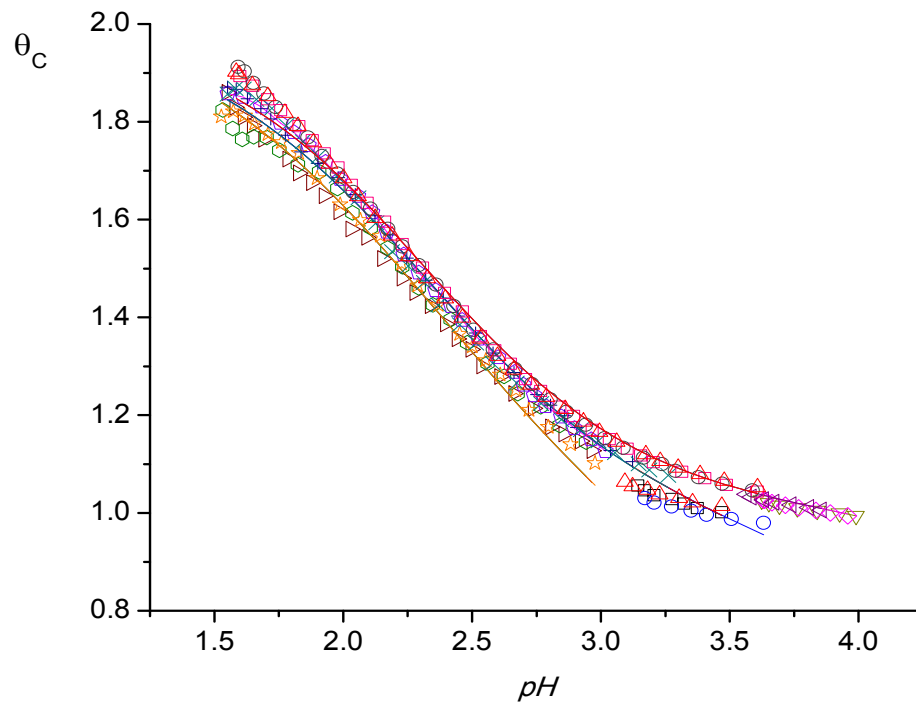


Figura 11. Datos $\theta_c(pH)$ del sistema H^+ -V(III)-prolina (KCl 3.0 M, 25 °C).

Como es usual, los puntos de la figura representan los datos experimentales y las curvas de trazo continuo fueron construidas suponiendo el modelo formado por las especies $[HCV]^{3+}$, $[H_2VC_2]^{3+}$ y $[H_3VC_3]^{3+}$ con las constantes de estabilidad de la **tabla 7**. Se observa un buen ajuste de los datos con el modelo para todas las relaciones ligando:metal **R**. Se observa un buen ajuste entre los datos y el modelo propuesto.

Las curvas de la **figura 11** tienden agruparse, lo que indica la formación de complejos débiles, como también se desprende de los diagramas de distribución de especies de las **figura 12-14**, por la gran cantidad de ion V^{3+} libre presente.

Tabla 7. Constantes de equilibrio β_{pqr} de los complejos (p, q, r) del sistema H^+ - V(III) - prolina (KCl 3,0 M, 25 °C).

Complejos	log β_{pqr}		
	$[H_3VC_3]^{3+}$	37.84(5)	37.98(8)
$[H_2VC_2]^{3+}$	-	25.1(2)	-
$[HVC]^{3+}$	12.95 (9)	12.95(3)	13.02(7)
$\sigma(\theta_C)$	0.022		
$\sigma(\theta_{Cf})$		0.119	
$\sigma(E) / mV$			1.61

A partir de los valores de las constantes de la tabla anterior, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies para cada relación R empleada. La relación $R = 1$ no pudo ser evaluada por problemas de inestabilidad en los potenciales producto de precipitación local.

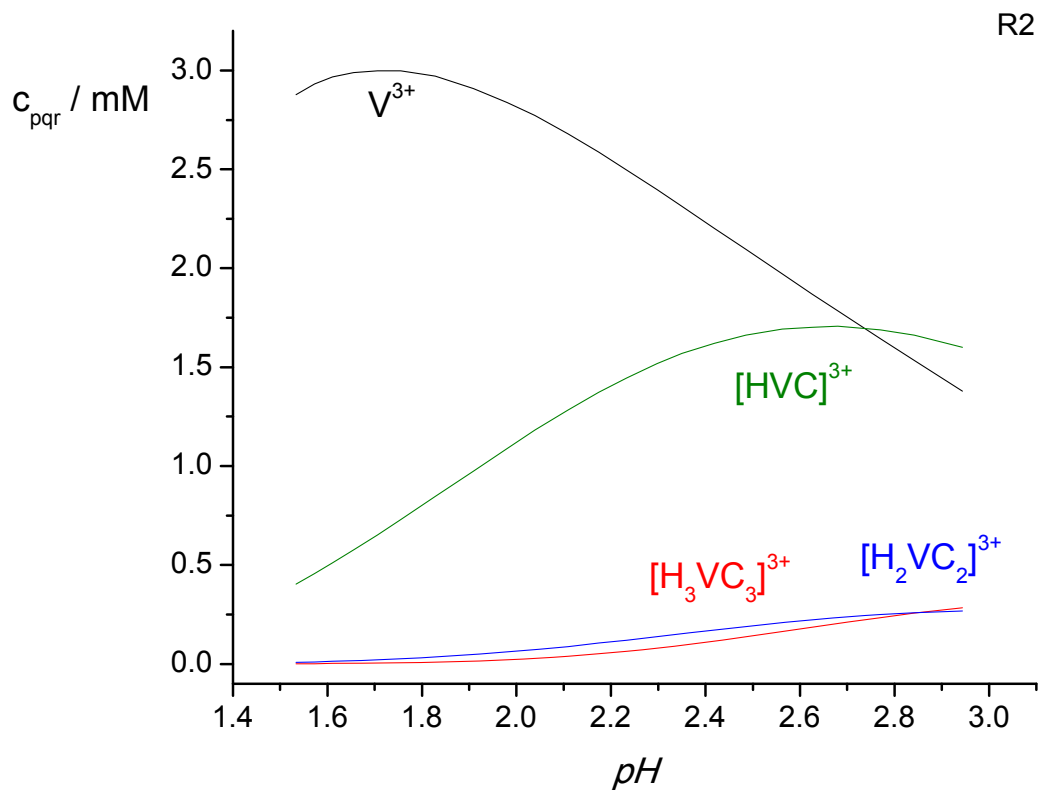


Figura 12. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - V(III) - prolina (KCl 3.0 M, 25 °C). $R = 2$. Para simplificar no fueron trazadas las hidroxoespecies $[VOH]^{2+}$ y $[V(OH)_2]^+$ y $[V_2(OH)_2]^{4+}$.

En el diagrama anterior se observa una gran proporción de vanadio libre en relación con los complejos formados. El intervalo de pH empleado en esta relación fue $1.4 \leq pH \leq 3.0$, acotado por las reacciones de hidrólisis del V(III) presentes. La especie más abundante es $[HVC]^{3+}$, mientras que los complejos más ácidos $[H_3VC_3]^{3+}$ y $[H_2VC_2]^{3+}$ son menos abundantes.

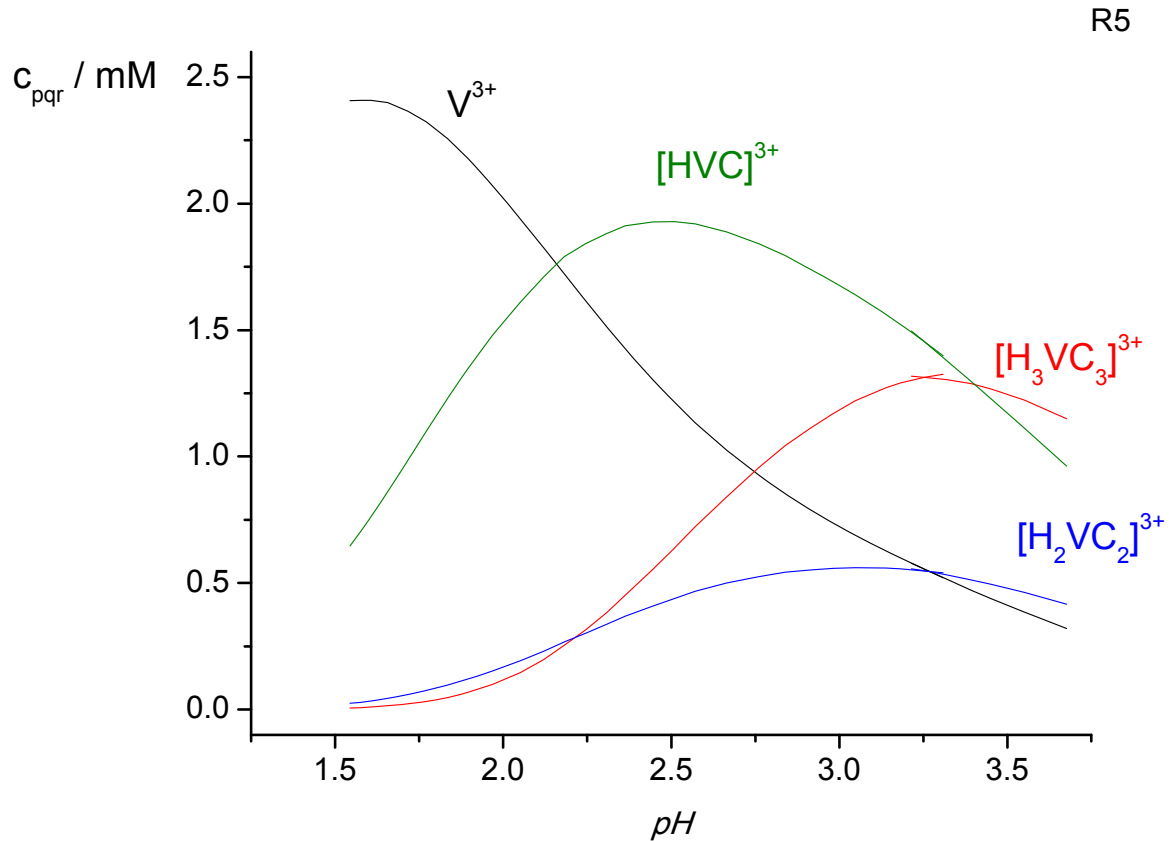


Figura 13. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - V(III) - prolina (KCl 3.0 M, 25 °C) $R = 5$. Para simplificar no fueron trazadas las hidroxoespecies $[VOH]^{2+}$ y $[V(OH)_2]^+$ y $[V_2(OH)_2]^{4+}$.

Para el caso de $R = 5$, se observa similarmente gran proporción de vanadio libre en relación con los complejos formados; la especie $[HVC]^{3+}$, aumento su concentración al igual que los complejos $[H_3VC_3]^{3+}$ y $[H_2VC_2]^{3+}$.

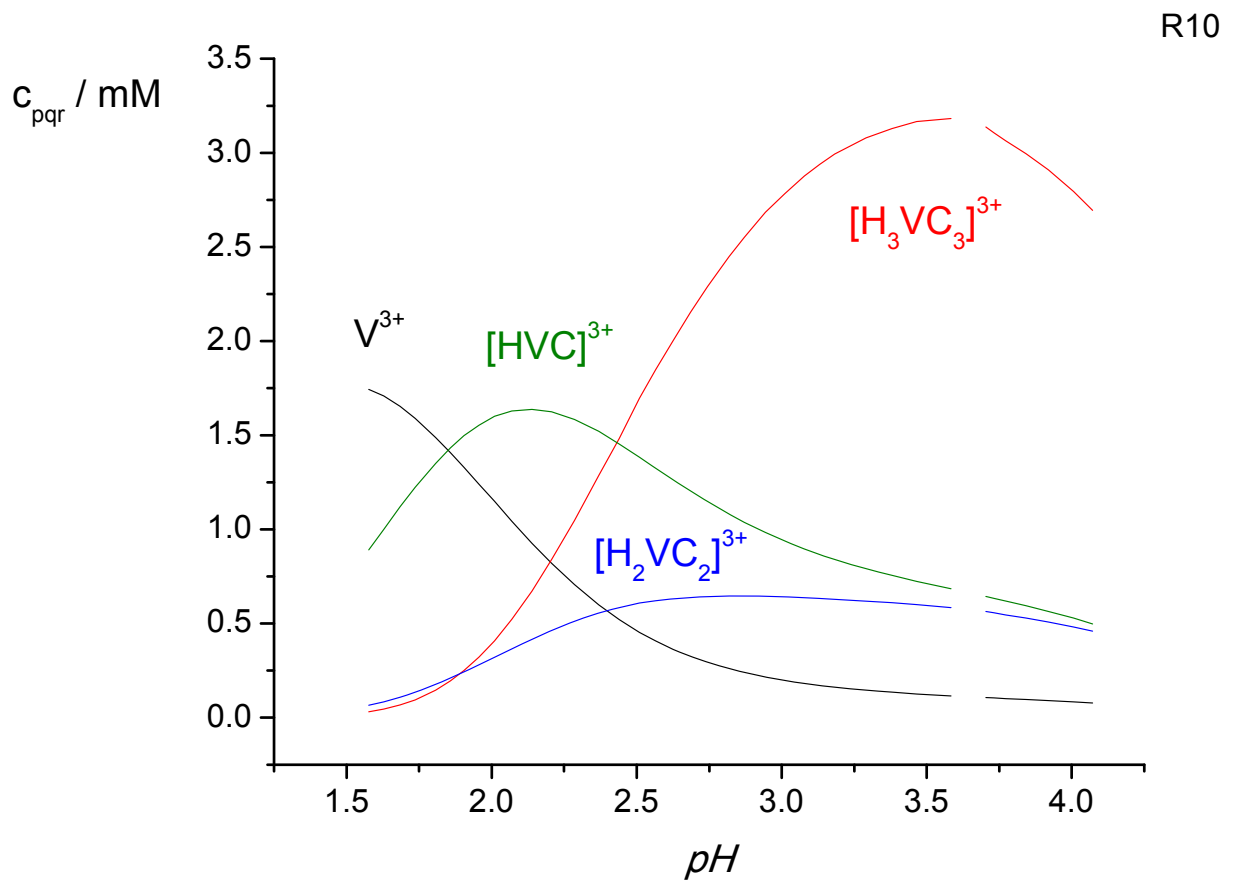


Figura 14. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - V^{3+}$ - prolina (KCl 3.0 M, 25 °C) $R = 10$. Para simplificar no fueron trazadas las hidroxoespecies $[VOH]^{2+}$ y $[V(OH)_2]^+$ y $[V_2(OH)_2]^{4+}$.

Finalmente para la mayor relación R empleada, se disminuye marcadamente la concentración de V(III) libre y se produce un aumento significativo del complejo $[H_3VC_3]^{3+}$. Para esta relación se pudo alcanzar un intervalo de mayor de pH que para las relaciones anteriores ($1.4 \leq pH \leq 4.0$).

A modo comparativo en la **tabla 8** se muestran el modelo de especies reportado en la bibliografía y el obtenido en este trabajo para el sistema sistema H^+ - V(III) – prolina.

Tabla 8. Comparación del modelo de especies y sus constantes de formación del sistema H^+ - V(III) – prolina, reportados por Podsiadly ⁴⁰ en $NaClO_4$ 0.5 a 25 °C y el obtenido en este trabajo en KCl 3.0 a 25 °C.⁴⁰

Podsiadly ⁴⁰ ($NaClO_4$ 0.5, 25 °C)		Este trabajo (KCl 3.0, 25 °C)
Complejo	$\log \beta_{pqr}$	
$[HVC]^{3+}$	13.58(9)	12.95 (9)
$[VC]^{2+}$	11.06(3)	-
$[OHVC]^+$	6.78(5)	-
$(OH)_2VC$	2.20(1)	-
$[H_3VC_3]^{3+}$	-	37.84(5)
$[H_2VC_2]^{3+}$	-	25.1(2)

Se observa controversia entre ambos modelos, solo hay coincidencia en el complejo $[HVC]^{3+}$ cuyos valores de las constantes son muy similares entre sí.

A efectos comparativos, la **tabla 9** reúne los complejos y constantes de estabilidad del sistema H^+ -V(III)-prolina determinados en este trabajo y de los sistemas H^+ -V(IV)-prolina y H^+ -V(V)-prolina reportados en la bibliografía, en KCl 3.0 M y a 25 °C.

Tabla 9. Complejos y constantes de estabilidad del sistema H⁺-V(III)-prolina determinados en este trabajo y de los sistemas H⁺-V(IV)-prolina y H⁺-V(V)-prolina reportados en la bibliografía.⁵⁰

Especies	log β _{pqr}		
	H ⁺ -V(III)-prolina	H ⁺ -V(IV)-prolina	H ⁺ -V(V)-prolina
[H ₃ VC ₃] ³⁺	37.98(8)		
[H ₂ VC ₂] ³⁺	25.1(2)		
[HVC] ³⁺	12.95(3)		
[H ₂ VOC ₂] ²⁺		24,8(2)	
[HVOC ₂] ⁺		21,46(4)	
[HVOC] ²⁺		12,93(4)	
[VOC] ⁺		7,4(<7,8)	
[OHVOC ₂] ⁻		11,21(3)	
[H ₂ VO ₂ C ₂] ⁺			26,55(9)
HVO ₂ C ₂			24,15(6)
[HVO ₂ C] ⁺			12,9(1)
VO ₂ C			10(<10.4)
referencias	Este trabajo	50	50

No puede hacerse una comparación muy exhaustiva entre los modelos de cada sistema, sin embargo se observa que con las especies (1, 1, 1): [HVC]³⁺, [HVOC]²⁺ y [HVO₂C]⁺ y (2, 1, 2): [H₂VC₂]³⁺, [H₂VOC₂]²⁺ y [H₂VO₂C₂]⁺ de todos los sistemas, las cuales poseen aproximadamente la misma estabilidad.

En las **figuras 15-17** se muestran las posibles estructuras para los complejos $[\text{HVC}]^{3+}$, $[\text{H}_2\text{VC}_2]^{3+}$ y $[\text{H}_3\text{VC}_3]^{3+}$.

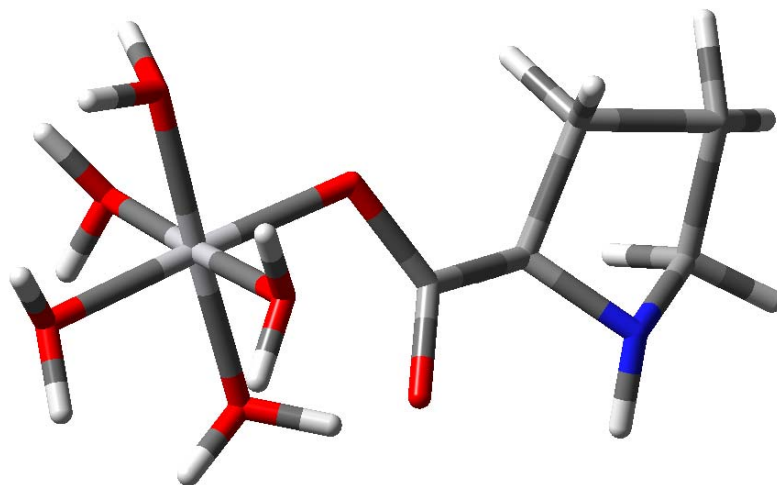


Figura 15. Estructura propuesta para el complejo $[\text{HVC}]^{3+}$.

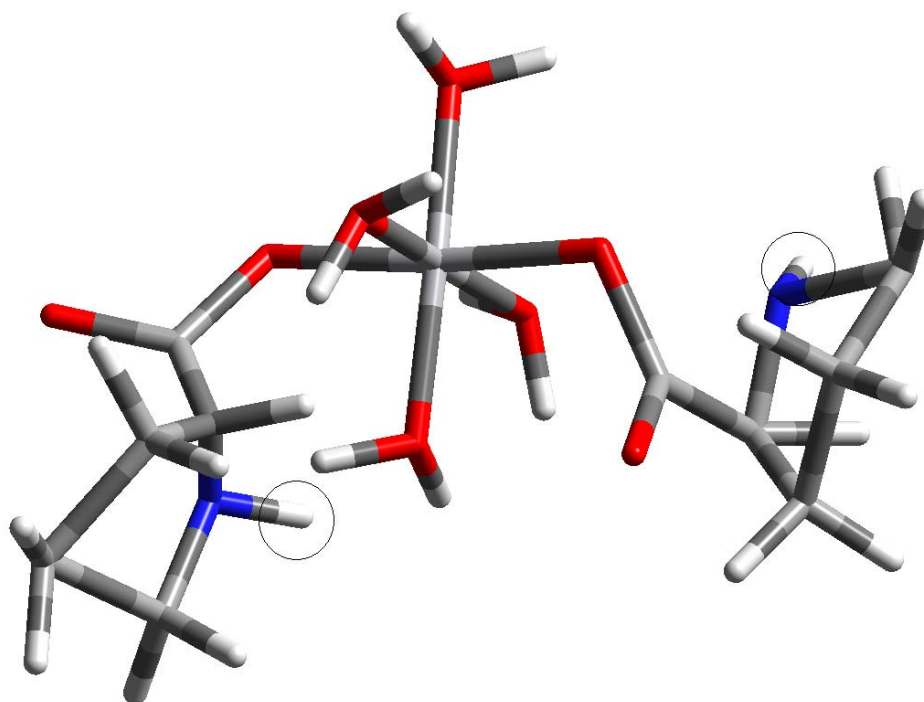


Figura 16. Estructura propuesta para el complejo $[\text{H}_2\text{VC}_2]^{3+}$.

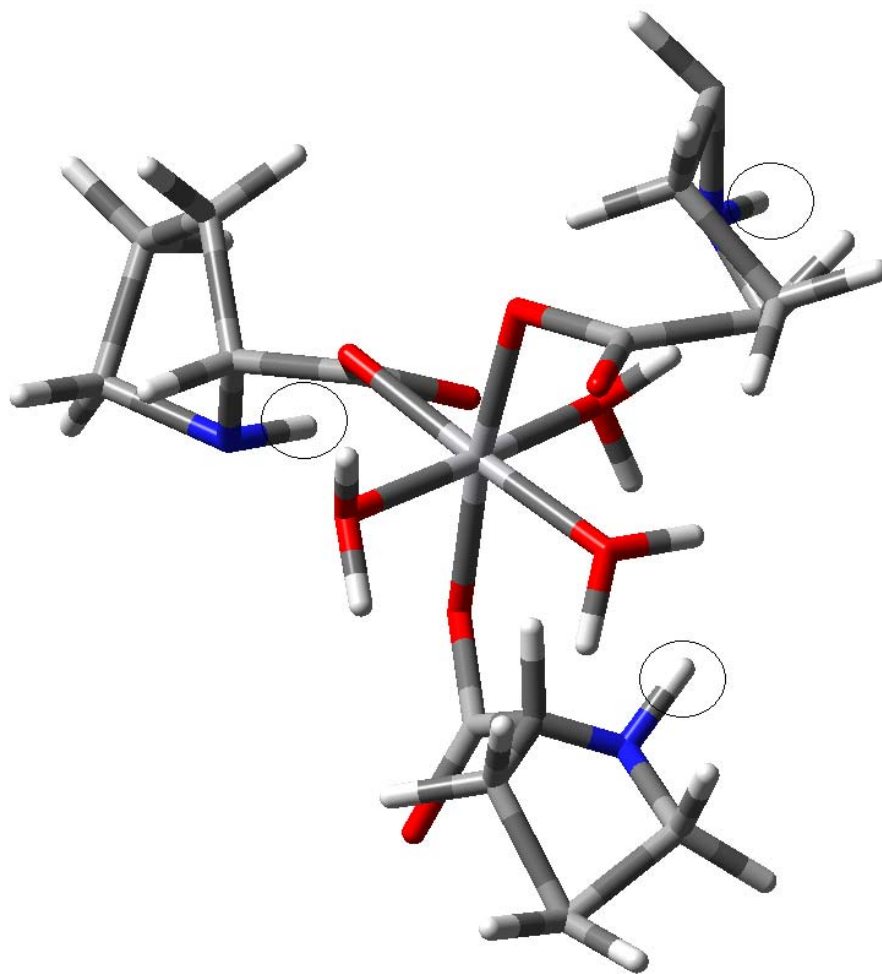


Figura 17. Estructura propuesta para el complejo [H₃VC₃]³⁺.

6. Conclusiones

- Fueron obtenidos las constantes ácidas de la prolina ($pK_{a1} = 2.34(2)$ y $pK_{a2} = 10,71(3)$), mediante medidas de fuerza electromotriz, $emf(H)$, en KCl 3.0 M y a 25 °C.
- El sistema H^+ - V(III)- L- prolina fue estudiado empleando medidas de fuerza electromotriz, $emf(H)$, en KCl 3.0 M y a 25 °C. El modelo que mejor se ajustó a los datos fue el formado por las especies $[H_3VC_3]^{3+}$ ($\beta_{313} = 10^{37.98(8)}$), $[H_2VC_2]^{3+}$ ($\beta_{212} = 10^{25.1(2)}$) y $[HVC]^{3+}$ ($\beta_{111} = 10^{12.95(3)}$).
- Se observa controversia entre los modelos reportados por Podsiadly ⁴⁰ en $NaClO_4$ 0.5 y el obtenido en este trabajo; solo hay coincidencia en el complejo $[HVC]^{3+}$ cuyos valores de las constantes son muy similares entre sí.
- Las especies (1, 1, 1): $[HVC]^{3+}$, $[HVOC]^{2+}$ y $[HVO_2C]^+$ y (2, 1, 2): $[H_2VC_2]^{3+}$, $[H_2VOC_2]^{2+}$ y $[H_2VO_2C_2]^+$ de los sistemas H^+ -V(III)-prolina, H^+ -V(IV)-prolina y H^+ -V(V)-prolina, las cuales poseen aproximadamente la misma estabilidad.

7. Bibliografía

1. F. Cotton, G. Wilkinson. Química Inorgánica Avanzada, 5th Ed. Editorial Limusa. México (1996).
2. M.L. Araujo. *Contribución al estudio de complejos de vanadio con aminoácidos en solución acuosa*, Facultad de Ciencias, UCV(1991). Trabajo de Ascenso a la categoría Titular, (2007).
3. Enciclopedia Barsa, tomo 1.EE.UU.(1957)
4. C. Ballhausen, H. Gray, *The Electronic Structure of the Vanadyl Ion.*, Inorg Chem.,1, 111-122 (1962).
5. E. Oltz, R. Bruening, M.. Smith, K. Kustin, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 6162 (1988).
6. M., Smith. *Vanadium Biochemistry: The unknown role of vanadium- containing cells in ascidians (sea squirts)*. Department of Chemistry, Columbia University, New York 10027, USA. 1989.
7. <http://www.invertebrados.unlugar.com/borrador/invertebrados/Ascidias/ascidias.htm>, (pagina consultada Mayo 2009).
8. X. Pourbaix, *Atlas of Electrochemistry Equilibria in Aqueous Solutions.*, Perg. Press. 5^a ed, 240 (1966).
9. L. Pajdowski, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 433 (1966).
10. B. Jezowska-Trzebiatowska, X. Wajda, *Bull. Polon. Sci.*, 6, 249 (1954).

11. A. Lybing, *Arkiv Kemi*, 6, 21(1953); A. Boeri, J. Ehrenberg, *Arch. Biochem. Biophys*, 50,404(1954).
12. L. Petit, K. Powell, *Stability Constants Database, IUPAC and Academic Software*, UK,(1999).
13. R. Meier, M. Boldin, S. Mitzenhein, K. Kanamori, *Metal Ions Biol. Syst.*, 31, 45(1995).
14. P. Buglyo, D. Crans, E. Nagy, R. Lindo, L. Smee, W. Jin, M. Godzala, G. Willsky, *Inorg. Chem*, 44, 5416 (2005).
15. B. Jezowska- Trzebiatowska, L. Pajdowski, *Roc. Chem*, 31,769 (1957).
16. B. Jezowska- Trzebiatowska, L. Pajdowski, ⁵¹CCC, Londres, Abstr, 129 (1959).
17. L. Pajdowski, citado por B. Jezowska-Trzebiatowska, L. Pajdowski, *Roc. Chem*, 34, 787 (1960).
18. J. Gandeboeuf, P. Souchay, *J. Chim. Phys.*, 56,358 (1959).
19. F. Brito cita a L.G. Sillén, Proc. Robert A Welch Found., Houston, Texas, (1962); L.G. Sillén, A. Martel, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Special Publication nº17, The Chemical Society. Londres, p. 47 (1964).
20. T. Newton, F. Backer, *Inorg. Chem.*, 3, 569(1964).

21. L. Pajdowski, *Roc. Chem*, 37, 1363(1963).
22. L. Pajdowski, *Theory and Structure of Complex Compounds*, Pergamieo Press Oxford, p.590 (1964).
23. L. Mulay, P. Selwood, *J. Am.Chem.Soc*, 77, 2693 (1955).
24. B. Jezowska- Trzebiatowska, W. Wojciechowski, citado de la ref. 14, p.375.
25. G. Haight, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24,663 (1962).
26. D. Mellor, *J. Roy. Soc. N. S. Wales*, 7, 145 (1943).
27. K. Kanamori, *Coord. Chem. Rev.*, 237,147 (2003).
28. S. Mateo, F. Brito, *An. Fís. Quí. (Madrid)*, 64,115 (1968).
29. N. Ingri, L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.*,15, 1981(1961).
30. F. Brito, J. Goncalves, *An. Quím. (Madrid)*,78,104 (1982).
31. F. Brito, J. Ascanio, J.Goncalves, M. Francescetto, *An. Quím.(Madrid)*, 79B, 319.
32. G. Lubes, *Complejos de Vanadio (III). Hidrólisis Del Ion V^{+3} a pH >3 (KCl 3.0 M, 25°C)*. TEG. Fac. de Ciencias UCV (2006).

33. L. Yu, Y. Zhu, Xin-Gen, X. Pang, M. Zhao. *Fluid Phase Equilibria*, 252, 28 (2007).
34. L. Wade, *Química Orgánica 2º Edición*. México, pag 1172-1176 (1993).
35. A. Lehninger, *Bioquímica*. Ediciones Omega. Barcelona, 2º edición. (1974).
36. M. Shoukry, *J. Inorg. Biochem.*, 48, 271 (1992).
37. E. Nabirkina, V. Solovev, *Izv. Akad. Nauk. USSR*, (3) 570 (1991).
38. D. Perrin, *J. Chem. Soc.*, 290 (1959).
39. R. Gillard, H. Irving, R. Parkins, L. Pettit, *J. Chem. Soc (A)*, 1159 (1966).
40. X. Podsiadly, Z. Karwecka, *Polyhedron*, 28, 8, 1568 (2009).
41. Dallavalle, G. Folesani, A. Sabatini, M. Tegoni, A. Vacca, *Polyhedron*, 20, 103 (2001).
42. A. Nazmutdinova, V. G. Shfyrin, O. V. Kukushkina, A. V. Zakharov, *Russia J. of Inorg. Chem.*, vol. 39, 1442 (1994).
43. O. Farooq, A. U. Malik, N. Ahmad, S. M. F. Rahman, *J. Electroanal. Chem.*, 24, 464 (1970).

44. K. Girdhar, K. Vaidya, P. Relam, *J. Indian Chem. Soc.*, 47, 715 (1970).
45. G. Biederman, Sillén L., *Arkiv. Kemi.*, 5, 425 (1952).
46. L.G Sillén, *Master Variables and Activity Scales, Advances in Inorganic Chemistry Series*, 65(3),45 (1967).
47. Y. Hernández, *Estudio de los Complejos de Vanadio (III) y acetilacetona por medio de medidas de emf y UV-Vis/EMF(H) en KCl 3.0 M y a 25°C*. TEG, CES, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (2007).
48. L.G. Sillén L., O. Warsquist O., *Arkiv. Kemi.*, 31, 315 (1962).
49. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, P. Gili, S. Domínguez, E. China, R. Hernández, M.T. Armas, E. Barán, *J. Coord. Chem.*, 58, 501 (2005).
50. X. Matute, *Estudios de los complejos de vanadio(IV) y vanadio(V) con prolina por medio de medidas de fuerzas electromotrices (KCl 3.0 M, 25 °C)* TEG, CES, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (2010).

8. Apéndice

Estudio del sistema H^+ - prolina

Tabla 10. Experimento 1

AS	=	0,021390	0,003690	-0,094000	0,000000	23,212000	0,000000
AS	=	382,440000	0,950000	0,000000			
KS	=	-0,292160	2,371630	0,000000	-0,000050	0,000000	0,000000
KS	=	0					

v	E	pH	ϵ_b	ϵ_b	fel
0	278,9	1,746	0,9236	0,9017	-0,0219
0,2	277,7	1,767	0,8854	0,8974	0,0121
0,3	277	1,778	0,8816	0,8949	0,0133
0,45	275,8	1,799	0,8974	0,8905	-0,007
0,7	273,6	1,835	0,9325	0,882	-0,0505
1	271,5	1,87	0,8765	0,8733	-0,0032
1,3	268,9	1,914	0,8712	0,8616	-0,0096
1,5	267	1,947	0,8737	0,8526	-0,0212
1,75	264,9	1,982	0,8251	0,842	0,0169
2	262,4	2,024	0,8048	0,8286	0,0239
2,25	259,5	2,073	0,8028	0,812	0,0091
2,5	257	2,116	0,7389	0,7967	0,0577
2,65	254,4	2,16	0,7836	0,7798	-0,0038
2,8	251,9	2,202	0,8019	0,7626	-0,0393
3	249,6	2,241	0,7324	0,746	0,0137
3,25	245,9	2,303	0,6793	0,7178	0,0385
3,5	242	2,369	0,609	0,6861	0,0771
3,65	236,8	2,457	0,6825	0,6409	-0,0415
3,85	233,8	2,508	0,5764	0,6136	0,0372
3,95	230,4	2,565	0,5851	0,5818	-0,0033
4,1	227,1	2,621	0,5203	0,5503	0,03
4,25	222,1	2,706	0,4872	0,5018	0,0146
4,4	217,4	2,785	0,4253	0,4562	0,0309
4,5	212,7	2,864	0,4024	0,4113	0,0089
4,65	205,3	2,99	0,3466	0,3437	-0,0029
4,8	197,4	3,123	0,2689	0,278	0,0092
4,9	190,2	3,245	0,2187	0,2254	0,0067

4,95	185,9	3,318	0,1923	0,1975	0,0052
5	179,6	3,424	0,1716	0,1615	-0,0101
5,05	173,8	3,522	0,1416	0,1332	-0,0084
5,1	165,9	3,656	0,1129	0,1015	-0,0114
5,15	155,3	3,835	0,0826	0,0696	-0,013
5,2	139,2	4,107	0,0503	0,0384	-0,0118
5,25	109,2	4,614	0,0132	0,0123	-0,001
5,3	15,7	6,195	-0,0338	-0,0001	0,0337
5,35	-99,3	8,139	-0,0879	-0,0357	0,0522
5,4	-134,6	8,735	-0,1411	-0,1275	0,0136
5,45	-142,4	8,867	-0,1952	-0,1653	0,0299
5,5	-154,9	9,079	-0,2482	-0,2437	0,0045
5,55	-163,2	9,219	-0,3012	-0,308	-0,0067
5,6	-168,6	9,31	-0,3545	-0,3545	0,0001
5,65	-177,5	9,461	-0,406	-0,4371	-0,0311
5,7	-183,3	9,559	-0,4579	-0,4932	-0,0353
5,75	-190,3	9,677	-0,5081	-0,561	-0,0529
5,8	-194,3	9,745	-0,5597	-0,5989	-0,0392
5,9	-204,3	9,914	-0,6586	-0,6879	-0,0293
6	-213,6	10,071	-0,7536	-0,7599	-0,0063
6,1	-224,4	10,254	-0,8379	-0,8282	0,0097
6,2	-235,2	10,436	-0,9088	-0,8801	0,0287
6,3	-248,5	10,661	-0,9416	-0,9249	0,0167
6,4	-258,6	10,832	-0,9592	-0,948	0,0111

Tabla 11. Experimento 2.

AS	=	0,021390	0,004380	-0,094000	0,000000		
AS	=	380,350000	0,900000	0,000000		23,212000	
KS	=	1,398060	30,410190	0,000000	-0,000380		0,000000
KS	=	0,000000				0,000000	

v	E	pH	é _b	é _b	fel
0,4	274,7	1,818	0,8937	0,8861	-0,0076
0,7	272,4	1,856	0,8726	0,8769	0,0043
0,95	270,3	1,891	0,8629	0,868	0,0051
1,15	268,6	1,919	0,847	0,8603	0,0133
1,35	266,7	1,951	0,8429	0,8513	0,0084
1,5	265,2	1,976	0,8401	0,8439	0,0038
1,7	263,3	2,008	0,8168	0,834	0,0172
1,95	260,5	2,054	0,8099	0,8186	0,0087
2,25	257	2,113	0,7852	0,7977	0,0124
2,5	253,7	2,168	0,7682	0,7763	0,0081
2,75	250,2	2,227	0,7395	0,752	0,0125
3	245,9	2,299	0,728	0,7197	-0,0083
3,25	242	2,365	0,6676	0,6883	0,0207
3,5	235,9	2,467	0,6646	0,6355	-0,0292
3,7	232,6	2,523	0,5814	0,6053	0,024
3,85	228,8	2,587	0,5477	0,5696	0,0219
4	224,7	2,656	0,5071	0,5303	0,0231
4,15	220	2,735	0,4643	0,4847	0,0204
4,25	216,7	2,791	0,4298	0,4528	0,023
4,35	212,4	2,863	0,4027	0,4122	0,0096
4,45	208,4	2,93	0,3627	0,3751	0,0124
4,55	204,2	3,001	0,3174	0,3376	0,0202
4,65	198,5	3,098	0,2783	0,2899	0,0116
4,75	192,9	3,192	0,2281	0,2472	0,0191
4,8	189	3,258	0,2064	0,22	0,0136
4,85	184,3	3,338	0,1854	0,1902	0,0048
4,9	179,3	3,422	0,1614	0,162	0,0006
4,95	173,3	3,524	0,1368	0,1328	-0,004
5	169,2	3,593	0,1027	0,1154	0,0127
5,05	161,4	3,725	0,0749	0,0879	0,013
5,1	150,7	3,906	0,0465	0,0597	0,0133
5,15	137,1	4,136	0,0144	0,0361	0,0216
5,2	85,6	5,006	-0,0142	0,005	0,0191
5,25	-56,6	7,41	-0,0576	-0,0068	0,0507
5,3	-115,6	8,408	-0,103	-0,0643	0,0387
5,35	-136,3	8,757	-0,1482	-0,1333	0,0149
5,4	-147,5	8,947	-0,1933	-0,1921	0,0012

5,45	-155,8	9,087	-0,2384	-0,2473	-0,0089
5,5	-163,7	9,221	-0,2831	-0,3088	-0,0257
5,55	-169,7	9,322	-0,3279	-0,3607	-0,0329
5,6	-175	9,412	-0,3725	-0,4095	-0,0371
5,65	-180,2	9,5	-0,4167	-0,4592	-0,0425
5,7	-184,7	9,576	-0,4608	-0,5029	-0,0421
5,75	-188,7	9,643	-0,5049	-0,5418	-0,0369
5,8	-193,3	9,721	-0,5481	-0,5858	-0,0376
5,85	-197,6	9,794	-0,591	-0,6257	-0,0347
5,9	-202,9	9,883	-0,6323	-0,6726	-0,0403
6	-209,3	9,992	-0,7173	-0,725	-0,0077
6,1	-219,1	10,157	-0,7938	-0,7942	-0,0004
6,2	-228,9	10,323	-0,863	-0,8497	0,0133
6,3	-238,4	10,483	-0,9224	-0,8911	0,0313

Tabla 12. Experimento 3

AS	=	-0,01710	0,00547	0,10000	0,00000		
AS	=	380,71000	0,90000	0,00000		22,29400	
KS	=	0,12146	6,50000	0,00000	0,00025		0,00000
KS	=	0,00000				0,00000	

v	E	pH	é _b	é _b	fel
2,45	-244,2	10,566	-0,9826	-0,9082	0,0744
2,5	-238,9	10,476	-0,9581	-0,8895	0,0686
2,55	-234,2	10,397	-0,9292	-0,8702	0,059
2,6	-229,9	10,324	-0,8975	-0,8501	0,0474
2,65	-224,7	10,236	-0,8659	-0,8224	0,0435
2,7	-220,5	10,165	-0,8312	-0,7973	0,0339
2,75	-214,8	10,069	-0,7973	-0,7591	0,0382
2,8	-207,8	9,951	-0,7632	-0,7058	0,0573
2,95	-200,9	9,834	-0,6453	-0,6472	-0,0019
3	-196,6	9,761	-0,6068	-0,6081	-0,0012
3,1	-188	9,616	-0,5289	-0,5261	0,0028
3,2	-181,1	9,499	-0,4493	-0,4591	-0,0098
3,3	-173,1	9,364	-0,3694	-0,3833	-0,0139
3,4	-162,6	9,187	-0,2893	-0,2923	-0,003
3,45	-156,3	9,08	-0,2492	-0,2443	0,0049

3,5	-147	8,923	-0,2091	-0,1837	0,0254
3,55	-138,6	8,781	-0,1687	-0,1396	0,029
3,6	-128,9	8,617	-0,1281	-0,1001	0,028
3,65	-108,8	8,277	-0,0877	-0,0484	0,0393
3,7	-66,7	7,565	-0,0471	-0,0098	0,0373
3,8	106,3	4,641	0,0299	0,0115	-0,0184
3,85	128,6	4,264	0,0641	0,0271	-0,037
3,9	146,3	3,965	0,0935	0,0525	-0,041
3,95	157,6	3,774	0,1216	0,0793	-0,0423
4	166,4	3,625	0,1477	0,1082	-0,0395
4,05	172	3,53	0,1761	0,131	-0,045
4,1	178,1	3,427	0,1999	0,1605	-0,0393
4,15	183,4	3,338	0,2221	0,1903	-0,0318
4,2	188,7	3,248	0,2401	0,2241	-0,0159
4,3	195,4	3,135	0,2849	0,2727	-0,0122
4,4	199,9	3,059	0,3356	0,3088	-0,0267
4,5	204,4	2,983	0,3801	0,3474	-0,0327
4,6	209,7	2,893	0,4086	0,3955	-0,0131
4,75	215,1	2,802	0,4637	0,4467	-0,017
4,95	221,7	2,69	0,5218	0,5107	-0,0111
5,15	227	2,6	0,5772	0,562	-0,0152
5,4	233	2,499	0,6271	0,6184	-0,0087
5,7	239	2,398	0,674	0,6718	-0,0022
6,05	244,6	2,303	0,7229	0,7179	-0,0049

Tabla 13. Experimento 4

AS	=	-0,01730	0,00548	0,10000	0,00000		
AS	=	380,74000	0,90000	0,00000		22,34400	
KS	=	1,00294	2,37228	0,00000	0,00038		0,00000
KS	=	0,00000				0,00000	

v	E	pH	é _b	é _b	fel
2,55	-238	10,477	-0,9327	-0,8896	0,0431
2,6	-232	10,375	-0,907	-0,8644	0,0425
2,65	-227,5	10,299	-0,8753	-0,8426	0,0328
2,7	-220,8	10,186	-0,8456	-0,8048	0,0408
2,75	-216,5	10,113	-0,8105	-0,7772	0,0334
2,8	-212,7	10,049	-0,774	-0,7505	0,0235
2,85	-209,6	9,996	-0,7363	-0,7273	0,009
2,9	-204,9	9,917	-0,6995	-0,6895	0,01
2,95	-201,8	9,865	-0,661	-0,6631	-0,0021
3	-197,7	9,795	-0,6228	-0,6266	-0,0038
3,1	-190,3	9,67	-0,5449	-0,5571	-0,0122
3,2	-181,7	9,525	-0,4666	-0,4737	-0,0072
3,3	-172,8	9,374	-0,3873	-0,389	-0,0016
3,4	-163,9	9,224	-0,3074	-0,3104	-0,0031
3,45	-157,4	9,114	-0,2675	-0,259	0,0085
3,55	-140,6	8,83	-0,1874	-0,1538	0,0336
3,6	-129,8	8,648	-0,1471	-0,1066	0,0405
3,65	-102,2	8,181	-0,107	-0,0392	0,0679
3,7	-77,2	7,758	-0,0664	-0,0152	0,0513
3,8	56,3	5,502	0,0144	0,0015	-0,0129
3,85	132,5	4,213	0,0428	0,0303	-0,0125
3,9	146,6	3,975	0,074	0,0514	-0,0227
3,95	157,9	3,784	0,1023	0,0776	-0,0247
4	167,2	3,627	0,1276	0,1077	-0,0199
4,05	171,8	3,549	0,1584	0,1262	-0,0322
4,15	183	3,36	0,2064	0,1826	-0,0238
4,25	191,1	3,223	0,2526	0,2344	-0,0182
4,35	197,4	3,116	0,2975	0,2812	-0,0163
4,45	203,4	3,015	0,3345	0,3307	-0,0037
4,6	209,4	2,913	0,3998	0,3843	-0,0155
4,75	215	2,819	0,4551	0,437	-0,0181
4,95	221,9	2,702	0,5117	0,5038	-0,0079
5,1	226,4	2,626	0,5465	0,5474	0,0009
5,35	232,4	2,525	0,6051	0,6044	-0,0007
5,65	238,2	2,427	0,6698	0,6569	-0,0129
6	244,2	2,325	0,7169	0,7075	-0,0094
6,45	250,4	2,22	0,7634	0,7548	-0,0086

7	256,4	2,119	0,8059	0,7954	-0,0105
7,6	261,7	2,029	0,8325	0,827	-0,0055
8,25	266,3	1,952	0,8558	0,8511	-0,0047
9	270,6	1,879	0,8783	0,8711	-0,0072
10	275,3	1,8	0,8946	0,8901	-0,0046

Sistema H⁺- V(III)- prolina.

Tabla 14. Experimento 1

Relación ligando- metal: 5:1

AS	=	0,025680	0,005000	0,023900	-0,082000	0,000000	0,000000
AS	=	28,950000	0,000000	371,690000	79,280000	0,000000	
KS	=	12,885090	0,000000	0,000000	0,000410	0,000000	0,000000
KS	=	0,000000					
v	E	pH	é _b	é _b	fel		
0,00	175	3,108	1,059	1,0894	0,0304		
0,10	173,5	3,134	1,0491	1,0808	0,0317		
0,20	171,2	3,172	1,0401	1,068	0,0279		
0,29	167,1	3,241	1,0325	1,0464	0,0139		
0,39	164,4	3,286	1,0232	1,0327	0,0094		
0,49	161,3	3,339	1,0141	1,0175	0,0034		
0,59	155,7	3,433	1,0062	0,9914	-0,0148		

Tabla 15. Experimento 2

Relación ligando- metal: 5:1

AS	=	0,02520	0,00500	0,02400	-0,08200	0,00000	0,00000
AS	=	29,15000	0,00000	372,74000	34,59000	0,00000	
KS	=	-13,05436	0,00000	0,00000	0,00032	0,00000	0,00000
KS	=	0,00000					
v	E	pH	é _b	é _b	fel		
0,00	174,2	3,136	1,0328	1,0806	0,0478		
0,10	172,1	3,171	1,0236	1,0689	0,0453		
0,20	168,1	3,239	1,0161	1,0477	0,0315		

0,29	163,6	3,315	1,0085	1,0251	0,0166
0,39	160	3,376	0,9996	1,0079	0,0083
0,49	154,4	3,47	0,9915	0,9826	-0,009
0,59	146,9	3,597	0,9837	0,9509	-0,0327

Tabla 16. Experimento 3

Relación ligando- metal: 5:1

AS	=	0,025780	0,005000	0,024000	-0,082000	0,000000	0,000000
AS	=	29,150000	0,000000	373,410000	78,150000	0,000000	
KS	=	-	0,000000	0,000000	0,000810	0,000000	0,000000
KS	=	0,000000					
v	E	pH	é _b	é _b	fel		
0,00	174,3	3,048	1,0707	1,1111	0,0405		
0,10	172,6	3,076	1,0614	1,1009	0,0395		
0,20	169,1	3,135	1,0543	1,0806	0,0263		
0,29	166,3	3,183	1,0459	1,0651	0,0193		
0,39	161,8	3,258	1,0387	1,0417	0,003		
0,49	158,7	3,31	1,0298	1,0262	-0,0036		
0,59	152	3,424	1,023	0,9947	-0,0283		

Tabla 17. Experimento 4

Relación ligando- metal: 10:1

AS	=	0,049480	0,005000	0,048000	-0,082000	0,000000	0,000000
AS	=	29,050000	0,000000	372,570000	75,530000	0,000000	
KS	=	1,857100	0,000000	0,000000	-0,000010	0,000000	0,000000
KS	=	0,000000					
v	E	pH	é _b	é _b	fel		
0,00	160,5	3,616	1,0255	1,0358	0,0103		
0,10	158,9	3,643	1,02	1,0321	0,0121		
0,20	156,4	3,686	1,0147	1,0265	0,0118		
0,29	152,3	3,755	1,0095	1,0179	0,0083		
0,39	147,7	3,833	1,0044	1,0086	0,0042		

0,49	142,6	3,919	0,9992	0,9986	-0,0006
0,59	138,8	3,983	0,9937	0,9912	-0,0025

Tabla 18. Experimento 5

Relación ligando- metal: 10:1

AS	=	0,049480	0,005000	0,048000	-0,082000	0,000000	0,000000
AS	=	29,050000	0,000000	372,010000	79,830000	0,000000	
KS	=	3,207490	0,000000	0,000000	0,000020	0,000000	0,000000
KS	=	0,000000					
v	E	pH	é _b	é _b	fel		
0,00	160,5	3,63	1,0263	1,034	0,0077		
0,00	160,8	3,625	1,0262	1,0347	0,0085		
0,10	158,9	3,657	1,0208	1,0303	0,0095		
0,20	155,8	3,709	1,0155	1,0236	0,008		
0,29	152,7	3,762	1,0102	1,0171	0,0068		
0,39	148,8	3,828	1,005	1,0092	0,0042		
0,49	145,5	3,883	0,9996	1,0026	0,0031		
0,59	141,5	3,951	0,9942	0,9948	0,0006		

Tabla 19. Experimento 6

Relación ligando- metal: 10:1

AS	=	0,05010	0,00500	0,04800	-0,08200	0,00000	0,00000
AS	=	28,84000	0,00000	373,25000	77,86000	0,00000	
KS	=	-0,70082	0,00000	0,00000	-0,00001	0,00000	0,00000
KS	=	0,00000					
v	E	pH	é _b	é _b	fel		
0,00	162,2	3,556	1,0377	1,0443	0,0066		
0,10	161,1	3,574	1,0321	1,0416	0,0095		
0,20	158,2	3,624	1,0269	1,0347	0,0078		
0,29	155,8	3,664	1,0215	1,0292	0,0077		
0,39	151,9	3,73	1,0163	1,0208	0,0045		
0,49	147,9	3,798	1,0111	1,0125	0,0015		
0,59	145	3,847	1,0056	1,0067	0,0011		

Tabla 20. Experimento 7

Relación ligando- metal: 2:1

AS	=	0,013780	0,005000	0,012000	0,108000	0,000000	0,000000
AS	=	28,950000	0,000000	372,050000	79,450000	0,000000	
KS	=	-0,524910	0,000000	0,000000	-0,000110	0,000000	0,000000
KS	=	0,000000					
v	E	pH	é _b	é _b	fel		
0,29	196	2,969	1,14	1,0456	-0,0944		
0,39	198,7	2,923	1,1601	1,0712	-0,0889		
0,49	202,5	2,859	1,1742	1,1082	-0,066		
0,59	205,6	2,807	1,1893	1,1392	-0,0501		
0,78	209,6	2,74	1,227	1,1803	-0,0467		
0,98	214,1	2,664	1,2577	1,2277	-0,0299		
1,18	217,3	2,61	1,2926	1,2623	-0,0304		
1,37	221,5	2,54	1,3145	1,3081	-0,0064		
1,57	224	2,498	1,3485	1,3358	-0,0127		
1,77	227,2	2,445	1,3708	1,3712	0,0004		
1,99	229,9	2,4	1,4013	1,4012	-0,0001		
2,28	233,4	2,341	1,439	1,4399	0,0009		
2,58	237	2,281	1,4665	1,4791	0,0126		
2,88	240	2,231	1,4964	1,5112	0,0148		
3,37	244,6	2,155	1,5366	1,5591	0,0225		
3,87	248,3	2,094	1,581	1,5961	0,0151		
4,33	252	2,033	1,5992	1,6314	0,0323		
4,83	254,9	1,986	1,6349	1,658	0,0231		
5,46	258,4	1,929	1,6692	1,6884	0,0192		
6,07	261,4	1,88	1,697	1,7131	0,0161		
6,76	264,5	1,829	1,7181	1,7376	0,0195		
7,46	267,1	1,787	1,7473	1,7568	0,0095		
9,25	272,9	1,694	1,7918	1,7958	0,0039		
10,35	275,7	1,65	1,8218	1,8129	-0,0089		
11,34	278	1,614	1,8405	1,8261	-0,0145		
12,34	280	1,582	1,8631	1,8369	-0,0262		
13,43	281,9	1,552	1,8948	1,8468	-0,048		

Tabla 21. Experimento 8

Relación ligando- metal: 2:1

AS	=	0,013780	0,005000	0,012000	0,108000	0,000000	0,000000
AS	=	28,950000	0,000000	371,990000	36,030000	0,000000	
KS	=	-0,213930	0,000000	0,000000	-0,000240	0,000000	0,000000
KS	=	0,000000					
v	E	pH	é _b	é _b	fel		
0,39	197,6	2,944	1,1544	1,0592	-0,0952		
0,59	203,7	2,842	1,1891	1,1183	-0,0708		
0,78	208	2,77	1,2268	1,162	-0,0648		
0,98	213,3	2,68	1,2539	1,2176	-0,0364		
1,18	216,5	2,626	1,2898	1,2521	-0,0377		
1,37	220,3	2,562	1,3166	1,2936	-0,023		
1,67	224,9	2,485	1,3588	1,3447	-0,0142		
1,99	228,8	2,419	1,4066	1,3883	-0,0183		
2,28	232,9	2,35	1,4371	1,4339	-0,0032		
2,58	236,1	2,297	1,4723	1,4692	-0,0031		
2,97	239,9	2,233	1,5159	1,5104	-0,0055		
3,37	243,4	2,174	1,554	1,5475	-0,0065		
3,87	247,3	2,109	1,5961	1,5875	-0,0086		
4,43	251,5	2,039	1,628	1,6285	0,0005		
5,06	255	1,981	1,6786	1,6612	-0,0174		
5,86	259,3	1,909	1,7134	1,6988	-0,0146		
6,86	264,2	1,828	1,7296	1,7383	0,0087		
8,06	268,6	1,755	1,7613	1,7708	0,0095		
9,05	271,6	1,706	1,7889	1,7913	0,0023		
10,15	274,7	1,655	1,792	1,8109	0,0189		
11,24	277,4	1,611	1,7887	1,8268	0,0381		
12,43	279,7	1,573	1,813	1,8397	0,0267		
13,93	282,1	1,535	1,8532	1,8524	-0,0008		

Tabla 22. Experimento 9

Relación ligando- metal: 2:1

AS	=	0,013780	0,005000	0,012000	0,108000	0,000000	0,000000
AS	=	28,950000	0,000000	372,090000	40,490000	0,000000	
KS	=	-0,258740	0,000000	0,000000	-0,000180	0,000000	0,000000
KS	=	0,000000					
v	E	pH	é _b	é _b	fel		
0,2	195,6	2,979	1,1066	1,0398	-0,0668		
0,39	201,2	2,885	1,1456	1,0929	-0,0526		
0,59	206,4	2,798	1,181	1,1448	-0,0361		
0,78	210,8	2,723	1,2156	1,1903	-0,0253		
0,98	213,8	2,673	1,256	1,2222	-0,0338		
1,18	217,4	2,612	1,2881	1,2611	-0,027		
1,37	220,8	2,555	1,3176	1,2983	-0,0193		
1,57	223,9	2,503	1,3461	1,3327	-0,0134		
1,77	226,8	2,454	1,3722	1,365	-0,0072		
2,18	231,7	2,372	1,4316	1,4197	-0,0119		
2,58	236,5	2,291	1,4716	1,4726	0,001		
2,97	240,2	2,229	1,5165	1,5127	-0,0037		
3,57	245,2	2,146	1,5741	1,5652	-0,0089		
4,14	249,8	2,069	1,6069	1,6112	0,0042		
4,83	254,5	1,991	1,6404	1,6555	0,0151		
5,86	259,9	1,901	1,6953	1,7028	0,0075		
6,86	264,1	1,832	1,7477	1,7367	-0,0111		
7,96	268,3	1,762	1,771	1,7677	-0,0033		
8,95	271,5	1,71	1,7886	1,7896	0,001		
10,15	274,7	1,658	1,8121	1,81	-0,0021		
11,14	277	1,62	1,8299	1,8237	-0,0062		
12,43	279,7	1,576	1,8399	1,8388	-0,0011		
14,02	282,6	1,529	1,8316	1,8541	0,0225		

Tabla 23. Experimento 10

Relación ligando- metal: 5:1

AS	=	0,025780	0,005000	0,024000	0,108000	0,000000	0,000000
AS	=	28,950000	0,000000	372,340000	73,630000	0,000000	
KS	=	-1,150850	0,000000	0,000000	-0,000040	0,000000	0,000000
KS	=	0,000000					
v	E	pH	é _b	é _b	fel		
0	174,9	3,318	1,0526	1,0243	-0,0283		
0,2	181,2	3,212	1,0773	1,056	-0,0213		
0,39	186,7	3,12	1,1015	1,0859	-0,0156		
0,59	192,6	3,02	1,1234	1,1215	-0,0019		
0,78	195,9	2,965	1,1481	1,1431	-0,005		
0,98	199,8	2,899	1,1709	1,1702	-0,0007		
1,18	202,8	2,848	1,1942	1,1924	-0,0019		
1,37	206,3	2,789	1,2153	1,2196	0,0043		
1,57	209	2,744	1,2376	1,2418	0,0042		
1,77	211,5	2,702	1,2595	1,2631	0,0037		
1,99	213,5	2,668	1,2856	1,2809	-0,0048		
2,28	217,3	2,605	1,3158	1,3156	-0,0001		
2,68	221,9	2,527	1,354	1,3597	0,0056		
3,07	225,7	2,464	1,392	1,3975	0,0055		
3,37	228,2	2,422	1,4207	1,4229	0,0022		
3,77	231,8	2,362	1,4536	1,4598	0,0062		
4,24	235,7	2,297	1,4898	1,4999	0,0101		
4,73	239,3	2,237	1,5266	1,5366	0,01		
5,36	243,2	2,172	1,5736	1,5757	0,0021		
5,97	246,7	2,114	1,6141	1,6097	-0,0044		
6,57	250	2,06	1,6477	1,6406	-0,0071		
7,36	254,2	1,991	1,683	1,6777	-0,0052		
8,16	257,7	1,934	1,718	1,7069	-0,0111		
9,15	261,7	1,868	1,7526	1,738	-0,0147		
10,15	265,2	1,811	1,78	1,7636	-0,0165		
11,14	268,4	1,759	1,7997	1,785	-0,0147		
12,93	273,1	1,684	1,8343	1,8138	-0,0205		
14,92	277,5	1,614	1,8558	1,8379	-0,0179		
16,91	281,2	1,556	1,8647	1,8561	-0,0086		

Tabla 24. Experimento 11

Relación ligando- metal: 5:1

AS	=	0,025780	0,005000	0,024000	0,108000	0,000000	0,000000
AS	=	28,950000	0,000000	373,690000	78,500000	0,000000	
KS	=	-1,484540	0,000000	0,000000	-0,000020	0,000000	0,000000
KS	=	0,000000					
v	E	pH	é _b	é _b	fel		
0	175,8	3,32	1,0532	1,0238	-0,0295		
0,2	182,9	3,2	1,0772	1,0596	-0,0176		
0,39	187,4	3,125	1,1024	1,0841	-0,0183		
0,59	192,5	3,039	1,1257	1,1145	-0,0112		
0,98	200,2	2,909	1,1727	1,1658	-0,007		
1,18	203,1	2,861	1,1965	1,187	-0,0095		
1,37	206,3	2,807	1,2186	1,2116	-0,0071		
1,57	209,4	2,755	1,2401	1,2366	-0,0034		
1,99	214,7	2,665	1,2855	1,2824	-0,0031		
2,38	219,6	2,583	1,3257	1,3276	0,0019		
2,78	223,6	2,516	1,366	1,3663	0,0003		
3,17	227,7	2,448	1,4014	1,4073	0,0058		
3,57	231,1	2,391	1,4378	1,4419	0,0042		
4,04	235,2	2,322	1,4749	1,484	0,0092		
4,63	239,6	2,249	1,5206	1,5291	0,0084		
5,26	243,6	2,183	1,5678	1,5693	0,0015		
5,86	247,1	2,125	1,6077	1,6035	-0,0042		
6,66	251,7	2,049	1,6514	1,6463	-0,0051		
7,46	255,8	1,982	1,6867	1,6822	-0,0044		
8,46	260,6	1,904	1,7157	1,7212	0,0055		
9,45	264,6	1,838	1,74	1,7514	0,0114		
10,64	268,4	1,777	1,7751	1,7777	0,0026		
11,94	271,9	1,721	1,8094	1,8	-0,0094		
12,93	274,3	1,683	1,831	1,8143	-0,0168		
14,42	277,6	1,63	1,8524	1,8325	-0,0199		
15,91	280,4	1,586	1,8723	1,8468	-0,0255		
17,11	282,5	1,553	1,8781	1,8569	-0,0213		

Tabla 25. Experimento 12

Relación ligando- metal: 5:1

AS	=	0,025780	0,005000	0,024000	0,108000	0,000000	0,000000
AS	=	28,950000	0,000000	373,220000	76,790000	0,000000	
KS	=	-2,670310	0,000000	0,000000	0,000180	0,000000	0,000000
KS	=	0,000000					
v	E	pH	é _b	é _b	fel		
0	174,2	3,319	1,0617	1,024	-0,0376		
0,1	177,5	3,263	1,0741	1,0402	-0,0338		
0,2	181,8	3,191	1,0851	1,0626	-0,0225		
0,29	184,3	3,149	1,0975	1,076	-0,0215		
0,49	189,8	3,057	1,1206	1,108	-0,0126		
0,69	193,6	2,993	1,1449	1,132	-0,0128		
0,88	197,6	2,925	1,1677	1,1591	-0,0087		
1,08	202,1	2,849	1,1884	1,1918	0,0034		
1,37	206,8	2,77	1,2212	1,2287	0,0076		
1,77	212,4	2,676	1,2631	1,2764	0,0133		
2,18	218	2,582	1,3037	1,3277	0,024		
2,58	221,8	2,519	1,3452	1,3646	0,0194		
2,97	225,6	2,455	1,3829	1,4025	0,0196		
3,47	230,5	2,373	1,4235	1,4524	0,0288		
3,97	233,9	2,316	1,4696	1,4875	0,0179		
4,43	237,6	2,255	1,5035	1,5254	0,0218		
4,92	241,4	2,192	1,5335	1,5635	0,03		
5,66	245,1	2,131	1,5923	1,6	0,0077		
6,47	249,3	2,061	1,6441	1,6396	-0,0045		
7,46	254,4	1,978	1,6895	1,6845	-0,005		
8,46	258,7	1,907	1,7297	1,7195	-0,0102		
9,45	262,5	1,846	1,7625	1,7481	-0,0143		
10,64	266,4	1,782	1,7947	1,7757	-0,019		
11,94	269,9	1,726	1,8307	1,7982	-0,0325		
13,43	273,7	1,665	1,8504	1,8205	-0,0299		
14,92	276,8	1,616	1,8724	1,8372	-0,0351		
15,91	278,8	1,585	1,8748	1,8473	-0,0275		
16,91	280,8	1,553	1,8635	1,8568	-0,0068		

Tabla 26. Experimento 13

Relación ligando- metal: 10:1

AS	=	0,050	0,005	0,048	0,108	0,000	0,000
AS	=	28,840	0,000	372,290	78,230	0,000	
KS	=	0,714	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
KS	=	0,000					
v	E	pH	é _b	é _b	fel		
0	159,6	3,608	1,0419	1,037	-0,0049		
0,2	166,6	3,489	1,0555	1,0544	-0,0011		
0,39	171,6	3,405	1,0693	1,0686	-0,0006		
0,59	176,9	3,315	1,0826	1,0859	0,0033		
0,88	183,4	3,205	1,1024	1,1105	0,008		
1,08	186,4	3,155	1,1162	1,1231	0,0069		
1,28	189,5	3,103	1,1294	1,1374	0,008		
1,57	193,6	3,034	1,1493	1,1581	0,0088		
1,86	197,5	2,968	1,1687	1,1797	0,0111		
2,28	201,8	2,896	1,1966	1,2059	0,0094		
2,58	205	2,842	1,2156	1,2271	0,0114		
3,07	209,4	2,768	1,2475	1,2584	0,0109		
3,47	212,9	2,709	1,2722	1,2852	0,013		
3,97	216,4	2,65	1,3035	1,3137	0,0102		
4,43	220	2,59	1,3311	1,3445	0,0134		
4,92	223,3	2,535	1,36	1,3741	0,0141		
5,76	227,5	2,464	1,4104	1,4136	0,0032		
6,47	231,7	2,394	1,4486	1,4542	0,0057		
7,46	236,8	2,309	1,5003	1,5049	0,0045		
8,46	241,5	2,231	1,5484	1,5519	0,0035		
9,45	245,6	2,163	1,5942	1,5925	-0,0018		
10,44	249,8	2,094	1,6331	1,6327	-0,0004		
11,44	253,5	2,033	1,6697	1,6668	-0,0029		
12,43	256,7	1,98	1,7052	1,6948	-0,0103		
13,43	259,9	1,928	1,7345	1,7213	-0,0132		
14,42	262,8	1,881	1,7613	1,7439	-0,0174		
15,62	265,9	1,83	1,7904	1,7669	-0,0235		
17,41	270,3	1,759	1,8233	1,7962	-0,0271		
18,9	273,5	1,708	1,8457	1,8156	-0,0301		
20,89	277,1	1,651	1,8735	1,8355	-0,038		

22,88	280,3	1,6	1,8936	1,8515	-0,042
-------	-------	-----	--------	--------	--------

Tabla 27. Experimento 14

Relación ligando- metal: 10:1

AS	=	0,050	0,005	0,048	0,108	0,000	0,000
AS	=	28,840	0,000	373,380	77,670	0,000	
KS	=	0,355	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
KS	=	0,000					

v	E	pH	é _b	é _b	fel
0	161,5	3,588	1,0444	1,0398	-0,0046
0,2	168,4	3,471	1,0579	1,0573	-0,0006
0,39	173,8	3,38	1,0715	1,0732	0,0017
0,59	179,1	3,29	1,0847	1,0911	0,0064
0,78	182,2	3,238	1,0985	1,1027	0,0042
0,98	186,5	3,166	1,1116	1,1203	0,0087
1,28	191,2	3,087	1,1315	1,1421	0,0106
1,57	195,4	3,016	1,1511	1,1638	0,0127
1,99	199,8	2,942	1,1791	1,189	0,0099
2,38	204,2	2,868	1,205	1,2168	0,0118
2,78	207,9	2,805	1,2308	1,2422	0,0114
3,27	212,2	2,733	1,2621	1,274	0,0119
3,77	216,1	2,668	1,2931	1,3051	0,012
4,43	221,1	2,584	1,3329	1,3477	0,0148
5,12	225,7	2,507	1,3729	1,3894	0,0165
5,97	230,3	2,43	1,4219	1,4332	0,0113
6,76	234,4	2,361	1,4655	1,4735	0,0081
7,56	238,4	2,295	1,506	1,5134	0,0074
8,35	242,2	2,231	1,5439	1,5514	0,0076
9,15	245,6	2,175	1,5803	1,5851	0,0049
10,15	249,7	2,107	1,6213	1,6248	0,0035
11,14	253,8	2,04	1,6554	1,6627	0,0073
12,24	257,5	1,979	1,693	1,6952	0,0022
13,43	261,2	1,919	1,7293	1,7257	-0,0036
14,72	264,6	1,864	1,7675	1,7518	-0,0157

16,01	268	1,808	1,7947	1,7763	-0,0184
17,9	272,3	1,739	1,8301	1,8041	-0,026
19,39	275,1	1,694	1,8577	1,8206	-0,037
20,89	277,7	1,653	1,8797	1,8349	-0,0448
22,38	279,9	1,618	1,9034	1,8462	-0,0572
23,37	281,4	1,594	1,9128	1,8535	-0,0593

Tabla 28. Experimento 15

Relación ligando- metal: 10:1

AS	=	0,050380	0,005000	0,048000	0,108000	0,000000	0,000000
AS	=	28,740000	0,000000	372,600000	79,790000	0,000000	
KS	=	-0,914590	0,000000	0,000000	0,000290	0,000000	0,000000
KS	=	0,000000					
v	E	pH	é _b	é _b	fel		
0	158,2	3,609	1,0506	1,0368	-0,0138		
0,2	165,9	3,479	1,0641	1,0561	-0,008		
0,39	171,4	3,386	1,0777	1,0721	-0,0056		
0,59	176,4	3,301	1,0911	1,0888	-0,0024		
0,78	180,5	3,232	1,1045	1,1041	-0,0004		
0,98	183,9	3,175	1,1182	1,1179	-0,0003		
1,37	190,6	3,062	1,1444	1,1493	0,0049		
1,67	194,6	2,995	1,1641	1,1707	0,0066		
1,99	198,3	2,933	1,1851	1,1923	0,0072		
2,38	202,5	2,862	1,2112	1,219	0,0078		
2,78	206,8	2,79	1,2362	1,2489	0,0127		
3,17	210,3	2,731	1,2611	1,275	0,0139		
3,67	214,4	2,662	1,2918	1,3078	0,016		
4,14	218,1	2,6	1,3197	1,3391	0,0194		
4,73	222	2,534	1,355	1,3739	0,0189		
5,46	226,2	2,464	1,3979	1,4132	0,0153		
6,17	230,2	2,397	1,4371	1,4519	0,0148		
6,96	234,4	2,327	1,4789	1,4935	0,0146		
7,86	238,6	2,257	1,5242	1,5356	0,0113		
8,75	242,6	2,191	1,5659	1,5754	0,0095		
9,65	246,6	2,125	1,6023	1,6142	0,0119		
10,74	250,6	2,059	1,6468	1,6519	0,0051		
11,74	254	2,003	1,6834	1,6824	-0,0009		

12,73	257,4	1,948	1,7134	1,7112	-0,0022
14,12	261,2	1,886	1,7575	1,7414	-0,0161
15,52	264,9	1,825	1,7908	1,7688	-0,022
16,81	268	1,775	1,8178	1,7897	-0,0281
18,8	272,2	1,708	1,8525	1,8155	-0,037
20,79	276	1,648	1,8751	1,8364	-0,0387
22,88	279,3	1,596	1,8974	1,8528	-0,0446
23,37	280	1,585	1,9027	1,8561	-0,0465