

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**ESTUDIO DE FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE COBRE (II) CON LOS
AMINOÁCIDOS: HISTIDINA, CISTEÍNA, ÁCIDO ASPÁRTICO y ÁCIDO GLUTÁMICO
MEDIANTE MEDIDAS DE EMF(H) EN KNO_3 1.0 M a 25°C**

Trabajo Especial de Grado presentado ante la
Ilustre Universidad Central de Venezuela por la
Br. Yurvic C. Núñez R. para optar al título de
Licenciado en Química.

Caracas, Mayo, 2012

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

ESTUDIO DE FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE COBRE (II) CON LOS AMINOÁCIDOS: HISTIDINA, CISTEÍNA, ÁCIDO ASPÁRTICO y ÁCIDO GLUTÁMICO MEDIANTE MEDIDAS DE EMF(H) EN KNO_3 1.0 M a 25°C

Presentado por la Br. Yurvic C. Núñez R., C.I. 19.083.493, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento vigente de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química para optar por el título de Licenciado en Química.

Dra. Mary Lorena Araujo

(Tutor)

Dr. Vito Lubes

(Tutor)

Dr. José Daniel Martínez

(Jurado)

Dra. Marisol Ortega

(Jurado)

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

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

“ESTUDIO DE FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE COBRE (II) CON LOS AMINOÁCIDOS: HISTIDINA, CISTEÍNA, ÁCIDO ASPÁRTICO y ÁCIDO GLUTÁMICO MEDIANTE MEDIDAS DE EMF(H) EN KNO_3 1.0 M a 25°C”.

Presentado por la Br. Yurvic Carolina Núñez Rivero, C.I. 19.083.493; para aspirar al Título de Licenciado en Química, ha sido realizado en los laboratorios del Centro de Equilibrios en Solución (CES) UCV y del Centro de Equilibrios en Solución (CES) USB bajo nuestra dirección durante el año 2010-2011 y con esta fecha autorizamos su presentación.

Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)

Dr. Vito R. Lubes
(Tutor)

AGRADECIMIENTOS

Cuando un sueño se hace realidad, es producto no sólo del empeño que ponemos en realizarlo sino también del apoyo de cada una de las personas que creen en nosotros.

Quiero agradecer a mis padres por apoyarme en cada uno de los pasos que he decidido dar en mi vida, por hacerlo todo posible, por alentarme en los momentos difíciles y creer siempre en mí. Los admiro, les debo todo lo que soy y este logro más, es tanto mío como de ustedes.

A mi hermano por haber tomado la decisión de seguir el mismo camino, aun en una carrera diferente, dos años después porque sin ti estar aquí no sería igual. Gracias porque sé que, aunque no lo expresas mucho, me deseas lo mejor y crees en mí.

A mis amigas Neidy, Mariely, Albani y Anelis por haber compartido con algunas parte de estos años de carrera y con otras desde el primer momento de este viaje. Gracias por su apoyo, valoro mucho el haberlas conocido.

A la profesora Mary Lorena Araujo y al profesor Vito Lubes por permitirme ser parte de este proyecto. Mil gracias de todo corazón por su ayuda, guía y consejos durante todo el proceso, por tomarse el tiempo para que todo saliera bien.

Y por último, pero no menos importante, gracias por mi formación a la Universidad Central de Venezuela y a todos los que hicieron parte de ello. Orgullosa de ser egresada de la casa que vence las sombras.

RESUMEN

En el presente trabajo se estudiaron los sistemas H^+ -ácido aspártico, H^+ -ácido glutámico, H^+ -cisteína, H^+ -histidina, H^+ -Cu(II) con los aminoácidos ácido aspártico, ácido glutámico, cisteína e histidina, mediante medidas de $emf(H)$ en KNO_3 1.0 M a $25^\circ C$.

Para el análisis de datos se empleo el programa computacional de mínimos cuadrados LETAGROP. Las tablas I – VIII, contienen los resultados de las especies y las respectivas constantes de formación, de cada uno de los sistemas estudiados.

Tabla I. Constantes de acidez en términos de ($\log \beta_{por}$) y (pK_a) para los sistemas H^+ – ácido aspártico, H^+ – ácido glutámico, H^+ – cisteína y H^+ – histidina, obtenidas empleando medidas de $emf(H)$ en KNO_3 1,0 M a $25^\circ C$.

REACCIÓN	Sistema H^+ -ácido aspártico		Sistema H^+ -ácido glutámico		Sistema H^+ -cisteína		Sistema H^+ -histidina	
	$\log \beta_{por}$	pK_a	$\log \beta_{por}$	pK_a	$\log \beta_{por}$	pK_a		
$H_3L^+ \rightleftharpoons H_2L + H^+$	2,29(1)	2,29(1)	2,35(2)	2,35(2)	2,13(5)	2,13(5)		
$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	-3,89(2)	3,89(2)	-4,23(2)	4,23(2)	-8,42(6)	8,42(6)		
$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	-13,38(4)	9,50(4)	-13,76(3)	9,53(3)	-19,16(7)	10,74(7)		
Dispersión (σ)	0,037		0,022		0,043			
							$\log \beta_{por}$	pK_a
$HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$							6,25(2)	2,06(2)
$HL + 2H^+ \rightleftharpoons H_3L^{2+}$							8,31(3)	6,25(3)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$							-9,06(4)	9,06(4)
Dispersión (σ)							0,026	

Tabla II. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{\text{pqr}}$, obtenidas empleando medidas de $emf(H)$ en KNO_3 1,0 M a 25°C , para el sistema H^+ - Cu (II)- ácido aspártico.

REACCIÓN	$\log \beta_{\text{pqr}}$
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons [\text{H}_2\text{CuL}]^{2+}$	1,5(3)
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons [\text{HCuL}]^- + \text{H}^+$	-0,65(4)
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{CuL} + 2\text{H}^+$	-4,56(3)
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{L} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{OH})\text{L}]^- + 3\text{H}^+$	-11,75(6)
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CuL}_2 + 2\text{H}^+$	-2,6(4)
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons [\text{HCuL}_2]^- + 3\text{H}^+$	-5,80(7)
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons [\text{CuL}_2]^{2-} + 4\text{H}^+$	-10,67(5)
Dispersión (σ)	0,036

Tabla III. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{\text{pqr}}$, obtenidas empleando medidas de $emf(H)$ en KNO_3 1,0 M a 25°C , para el sistema H^+ - Cu (II)- ácido glutámico.

REACCIÓN	$\log \beta_{\text{pqr}}$
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons [\text{H}_2\text{CuL}]^{2+}$	2,37(5)
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons [\text{HCuL}]^- + \text{H}^+$	-0,37(2)
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{CuL} + 2\text{H}^+$	-4,43(2)
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{L} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{OH})\text{L}]^- + 3\text{H}^+$	-11,18(4)
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{L} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{OH})_2\text{L}]^{2-} + 4\text{H}^+$	-21,76(7)
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons [\text{HCuL}_2]^- + 3\text{H}^+$	-6,35(9)
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons [\text{CuL}_2]^{2-} + 4\text{H}^+$	-11,30(4)
Dispersión (σ)	0,032

Tabla IV. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{\text{pqr}}$, obtenidas empleando medidas de $emf(H)$ en KNO_3 1,0 M a 25°C , para el sistema H^+ - Cu (II)- cisteína.

REACCIÓN	$\log \beta_{\text{pqr}}$
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons [\text{H}_2\text{CuL}]^{2+}$	1,9(2)
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons [\text{HCuL}]^- + \text{H}^+$	-0,86(3)
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{CuL} + 2\text{H}^+$	-8,26(7)
Dispersion (σ)	0,042

Tabla V. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{\text{pqr}}$, obtenidas empleando medidas de $emf(H)$ en KNO_3 1,0 M a 25°C , para el sistema H^+ - Cu (II)- histidina.

REACCIÓN	$\log \beta_{\text{pqr}}$
$\text{Cu}^{2+} + \text{HL} \rightleftharpoons [\text{CuL}]^+ + \text{H}^+$	1,10(4)
$\text{Cu}^{2+} + \text{HL} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})\text{L} + 2\text{H}^+$	-3,74(4)
$\text{Cu}^{2+} + \text{HL} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{OH})_2\text{L}]^- + 3\text{H}^+$	-11,45(6)
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{HL} \rightleftharpoons \text{CuL}_2 + 2\text{H}^+$	1,18(4)
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{HL} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{OH})\text{L}_2]^- + 3\text{H}^+$	-5,01(6)
Dispersión (σ)	0,031

ÍNDICE

	pg.
SÍMBOLOS	10
1. INTRODUCCIÓN	
1.1. Compuestos de coordinación	11
1.2. Generalidades del Cobre	14
1.3. Química del Cobre	18
1.4. Química de los ligandos	22
1.4.1. Aminoácidos	22
1.4.2. Ácido aspártico	24
1.4.3. Ácido glutámico	27
1.4.4. Cisteína	29
1.4.5. Histidina	31
1.5. Complejos de Cobre(II)	34
1.5.1. Sistema H ⁺ - Cu (II) – ácido aspártico	34
1.5.2. Sistema H ⁺ - Cu(II) – ácido glutámico	35
1.5.3. Sistema H ⁺ - Cu (II) – Cisteína	36
1.5.4. Sistema H ⁺ - Cu (II) – Histidina	36
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	
2.1. Ley de acción de masas, escala de actividades y constantes de estabilidad	38
3. OBJETIVOS	42
4. PARTE EXPERIMENTAL	
4.1. Reactivos	43
4.2. Materiales e instrumentos de medida	43
4.3. Disoluciones	44
4.4. Montaje experimental	45
4.5. Procedimiento experimental	46
4.6. Medidas de <i>emf</i> (H)	47
4.7. Análisis de datos	48
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES	
5.1. Determinación de los parámetros E_0 y J	50
5.2. Estudio de los sistemas H ⁺ - ligando	53
5.2.1 Sistema H ⁺ – ácido aspártico	53
5.2.2 Sistema H ⁺ – ácido glutámico	57
5.2.3 Sistema H ⁺ – cisteína	60
5.2.4 Sistema H ⁺ – histidina	63
5.3. Sistemas H ⁺ - Cu(II)- ligando	66
5.3.1. Sistema H ⁺ - Cu(II)- ácido aspártico	67

5.3.2. Sistema H⁺ - Cu(II)- ácido glutámico	70
5.3.3. Sistema H⁺ - Cu(II)- cisteína	73
5.3.4. Sistema H⁺ - Cu(II)- histidina	77
6.CONCLUSIONES	82
7. BIBLIOGRAFÍA	84

SÍMBOLOS

H, B, L	Concentraciones totales analíticas de protones, metal, ligando
h, b, ℓ	Concentraciones en equilibrio de protones, metal, ligando
β_{pqr}	Constante de estabilidad de un complejo $H_p(Ni)_q(H_iL)_r^{p+q+r}$ ($i = 1,2$) brevemente (p, q, r)
c_{pqr}	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r)
$emf(H)$	Medida de fuerza electromotriz
E	Potencial (mV) de la pila
E_o	Potencial estándar del electrodo (mV)
EV	Electrodo de vidrio
{H}	Disolución madre de ácido fuerte (K, H)NO ₃ 0,1 M
j	Parámetro relacionado con el potencial de difusión de unión líquida
{mi}	Medio iónico inerte KNO ₃ 1,0 M
M, mM	mol/L, milimol/L respectivamente
pH	$-\log h$
{OH}	Disolución madre de base fuerte Na(NO ₃ , OH) 0,1 M
σ	Dispersión = $\sqrt{U/(ns.np - nk)}$
U	Suma de mínimos cuadrados
Z_c	Nº medio de moles de H ⁺ disociados por mol de ligando (H _i L) ($i = 1,2$)
RMN	Resonancia magnética nuclear
VIt	Medida de voltaje

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Compuestos de coordinación

Un compuesto de coordinación o complejo metálico, es una estructura formada por un átomo central o ion (usualmente metálico), rodeado por un grupo de iones o moléculas¹ que se denominan *ligandos* o *grupos ligantes*. Estos grupos, están directamente enlazados al átomo central mediante un enlace covalente coordinado (coordinado dativo) y se dice que están situados en la esfera de coordinación del metal. En el enlace que se forma en el complejo, el ion metálico es el aceptor de pares de electrones, debido a que poseen orbitales de valencia vacíos (en particular los iones de metales de transición) y el ligando actúa donando los pares de electrones no compartidos que posee, para establecer así el enlace[1].¹



La teoría de Lewis de ácidos y bases puede explicar la formación de complejos. Así, el ion central es un aceptor de pares de electrones o ácido de Lewis y cada ligando actúa donando los pares de electrones, por lo tanto son bases de Lewis.

Como átomo central (aceptor de electrones) actúan todos los cationes, aunque en diferente grado. Siendo los mejores aceptores aquellos que combinan la capacidad para atraer electrones hacia sí mismos con la disponibilidad para alojarlos en sus capas electrónicas.¹

El ion del metal de transición puede dar cabida a electrones en los orbitales s,p y d y por lo tanto estos elementos forman complejos con mayor facilidad.

Otra característica común a los metales de transición es su amplia gama de estados de oxidación. El estado de oxidación preferido depende mucho de la naturaleza del ligante; es decir, diversos tipos de ligantes estabilizan estados de oxidación bajos, normales o altos.²

Los ligandos pueden ser moléculas o aniones que contengan en su estructura al menos un par de electrones no compartidos para donar a un metal. Se clasifican, de acuerdo al número de sitios de coordinación, en:

- Monodentados: cuando ocupan un solo sitio de coordinación, como el H_2O , NH_3 y Cl^- , y el máximo número N de ligandos de éste tipo que pueden combinarse con el ion central es igual al máximo número de coordinación del metal, **figura 1**.

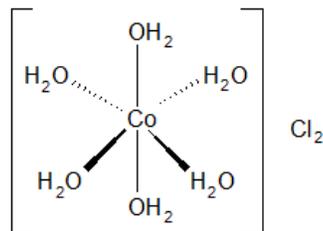


Figura 1. Cloruro de cobalto(II) hexahidratado.³

- Polidentados (bidentados, tridentados, tetradentados, pentadentados y hexadentados): cuando el ligando está unido al átomo central por dos o más puntos de unión y el valor de N es igual a la mitad del máximo número de coordinación del metal, **figura 2**.

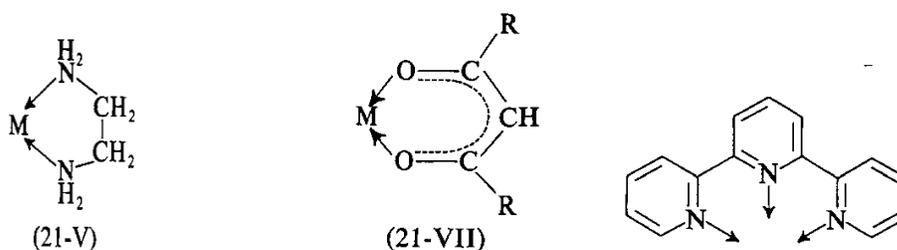


Figura 2. (a) La molécula de 1,2-diaminoetano, (b) acetilacetonato (acac⁻) y (c) terpiridina (terpy).⁴

Todos los ligantes que forman más de una unión con el metal son llamados ligantes quelantes y forman complejos más estables que los ligandos monodentados afines. Esta estabilidad adicional recibe el nombre “efecto quelato”.⁴

El principal factor de estabilidad es el entrópico que es común a todos los sistemas quelato, pero algunos quelatos también pueden tener otras fuentes de estabilidad.⁵

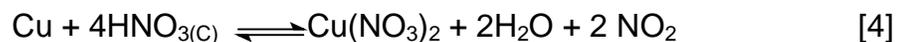
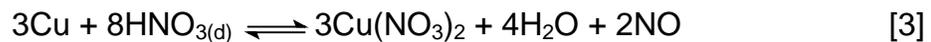
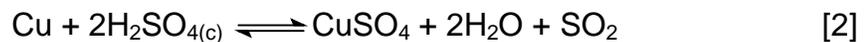
La formación de complejos no está, por supuesto, restringida a la asociación entre dos iones de carga opuesta. Un protón, un catión de metal, u otras especies cargadas positivamente pueden reaccionar con un donador de electrones, si está cargado negativamente, eléctricamente neutro, o incluso cargado positivamente.

Similarmente, un anión puede combinarse con un aceptor de electrones, independientemente de su carga.⁶

1.2 Generalidades del cobre

El cobre es el elemento químico de símbolo Cu, con número atómico 29, perteneciente a la primera serie de transición, y al grupo 11 de la tabla periódica junto con la plata y el oro. Se caracteriza por su baja reactividad química, combinándose en algunos de sus posibles estados de valencia: +2, +1 y +3.⁴

Se oxida sólo superficialmente al aire, dando a veces una capa verde de carbonato básico de cobre, llamada patina, que protege al metal de nuevos ataques. Es atacado por halógenos pero no se ve afectado por ácidos diluidos no oxidantes como el ácido clorhídrico y sulfúrico, pero éste último concentrado ataca en caliente al metal, al igual que el ácido nítrico concentrado y diluido. Las siguientes ecuaciones indican las reacciones principales:



El cobre es también soluble en amoníaco o soluciones de cianuro de potasio en presencia de oxígeno.⁴

Es un metal duro, blando, dúctil y de color rojizo debido a que la banda d ocupada se encuentra a $220 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ por debajo de la banda s-p en cuanto a energía. En consecuencia, los fotones del intervalo de energía correspondiente (las regiones azul y verde del espectro) pueden excitar los electrones a la banda superior. Por tanto, el cobre refleja el amarillo y el rojo.²

El cobre es diamagnético y después de la plata, es el elemento con mayor conductividad eléctrica y térmica, por lo que se adoptó por la Comisión Electrotécnica Internacional en 1913 como referencia estándar para esta magnitud, estableciendo el *International Annealed Copper Standard* IACS, según el cual la conductividad del cobre recocido medida a 20°C es igual a $58,108^6$ S/m.⁷

Posee la estructura electrónica $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$, lo que resulta en una remoción fácil del electrón $4s^1$ para obtener Cu(I) o ion cuproso Cu^+ . El ión cúprico Cu^{2+} se forma también sin dificultad por la remoción de un electrón de la capa 3d.⁴

El segundo potencial de ionización del cobre es notablemente mayor que el de cualquiera de los otros elementos de la primera serie de transición, razón por la cual el ion Cu^+ es más estable que los iones monovalentes de los otros metales de transición.

El cobre tiene dos isótopos naturales estables ^{63}Cu (masa = 62,9296 uma, abundancia 69,17%) y ^{65}Cu (masa = 64,9278 uma; abundancia 69,17%) y se han caracterizado hasta el momento 25 isótopos radiactivos.⁸

En la **tabla 1** se aprecian algunas de las propiedades más características del cobre.

Tabla 1. Propiedades del cobre.⁹

Símbolo químico	Cu
Número atómico	29
Masa atómica (g/mol)	63.546g
Electronegatividad	1,9
Densidad (g/ml)	8.96 a 20°C
Punto de fusión (°C)	1083
Punto de ebullición (°C)	2595
Radio covalente (Å)	1.38
Radio iónico (Å)	0.69
Radio atómico (Å)	1.28
Primer potencial de ionización(kJ/mol)	743.5
Segundo potencial de ionización (kJ/mol)	1946
Tercer potencial de ionización (kJ/mol)	3555

El cobre es uno de los pocos metales que puede ser encontrado en la naturaleza como metal libre o formando compuestos como sulfuros, arseniuros, cloruros y carbonatos.

La mayor parte de cobre en el mundo se obtiene de la calcocita (Cu_2S), la cuprita (Cu_2O), la bornita(Cu_5FeS_4), la malaquita ($\text{Cu}_2[\text{CO}_3]_2(\text{OH})_2$), la Calcita (CaCO_3), etc. Se encuentra generalmente en forma de óxido (CuO) cuando la fuente de cobre se encuentra en contacto con la atmósfera y asociado al azufre si la fuente se localiza bajo tierra.⁸

Sus propiedades químicas, físicas, mecánicas, eléctricas y además su abundancia hacen que el cobre sea el tercer metal más utilizado en el mundo, después del hierro y el aluminio. Y gracias a que es fácil de trabajar y tiene una alta

conductividad eléctrica, se ha convertido en el material más empleado en la fabricación de cables eléctricos y otros componentes eléctricos y electrónicos.⁸

El cobre puede no servir para todos los usos, sobre todo cuando se requieren mejores propiedades mecánicas. Por ellos forma parte de una gran cantidad de aleaciones, siendo las más importantes las que se conocen con el nombre de bronce y latones.⁹

Asimismo el cobre es un metal duradero porque puede ser reciclado un número casi ilimitado de veces sin que pierda sus propiedades mecánicas.

El cobre es un nutriente esencial para el ser humano y para cualquier otro ser vivo. A bajos niveles ayuda a mantener una buena salud, pero en niveles altos puede producir efectos nocivos.

El valor límite tolerado es de 0,2 mg/m³ para el humo, 1 mg/m³ para el polvo y la niebla y de 2 mg/L para el agua potable.¹⁰

1.3. Química del cobre

El cobre divalente o Cu(II) constituye el estado más estable termodinámicamente de este metal en solución acuosa y son conocidos un gran número de sales de varios aniones, además de una gran cantidad de complejos.⁴

Prácticamente todos los complejos y compuestos cúpricos exhiben un color azul o verde y las excepciones se deben generalmente a bandas de transferencias de carga que pierden fuerza en el extremo azul del espectro visible y causan así que los compuestos parezcan rojos o marrones.⁴

La mayoría de los compuestos de Cu(I), llamados compuestos cuprosos, se oxidan fácilmente a Cu(II), pero la posterior oxidación a Cu (III) resulta difícil y sólo se observa en algunos compuestos inestables.⁴

Ligandos multidentados que se coordinan a través del oxígeno o nitrógeno, tales como los aminoácidos, forman complejos cúpricos, a menudo de considerable complejidad.⁴

El Cu(II) al tener una configuración d^9 experimenta una distorsión Jahn-Teller, debido a que existen niveles de energía degenerados y no igualmente ocupados. Lo que genera un marcado efecto en su estereoquímica y explica su tendencia a formar compuestos octaédricos distorsionados con cuatro enlaces fuertes en un plano y dos mucho más débiles. Esto se explica porque en un campo octaédrico, el noveno electrón tiene la opción de entrar en el orbital d_z^2 o en el $d_x^2-d_y^2$, **figura 3**. Así, se obtiene una pequeña ventaja de energía al separar las energías de estos orbitales y por lo tanto, el complejo octaédrico es degenerado y se espera que exista en forma distorsionada.⁴

La distorsión es el resultado de un acercamiento o alargamiento de los ligandos trans que se encuentran en el eje z. Una vez más, el teorema de Jahn-Teller no proporciona pista alguna de qué clase de distorsión se llevará a cabo, sino simplemente señala que debe suceder.⁵

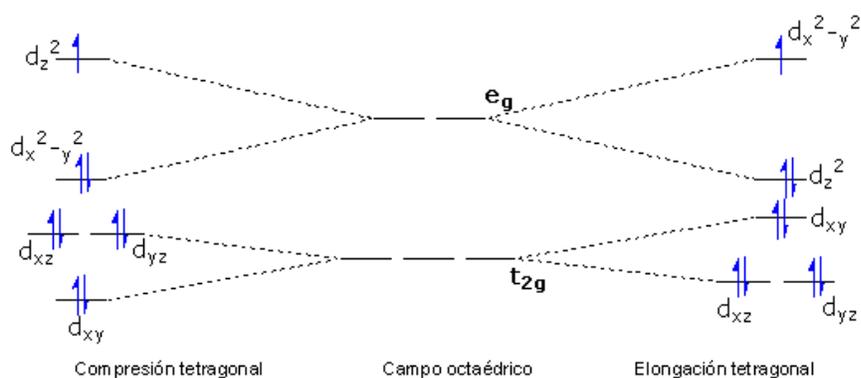


Figura 3. Diagrama de niveles de energía para una configuración d^9 .⁵

Experimentalmente se observa que la distorsión generalmente constituye el alargamiento en el eje z, de manera que se genera un arreglo planar de los cuatro enlaces cortos Cu-L y dos largos trans. En el límite, la elongación lleva a una situación donde se obtiene un complejo planocuadrado y por esta razón la geometría cuadrada se considera como el caso extremo de la distorsión tetragonal.

En la **tabla 2** se muestra la estereoquímica del cobre(II).

Tabla 2. Estereoquímica del Cu(II) d⁹.⁴

n° coordinación	Geometría	Ejemplos
5	Bipirámide trigonal	[Cu(bipy) ₂ l] ⁺ , [CuCl ₅] ³⁻
5	Pirámide de base cuadrada	[Cu(DMGH) ₂] ₂ (s)
4	Tetraedro(distorsionado)	Cs ₂ [CuCl ₄]
4	Plana cuadrada	CuO, (NH ₄) ₂ [CuCl ₄]
6	Octaedro distorsionado	K ₂ CuF ₄ , K ₂ [CuEDTA]
6	Octaedro	K ₂ Pb[Cu(NO ₂) ₆]

El cobre se hidroliza formando hidroxocomplejos en lugar de complejos de hidróxido de cobre. En las **tablas 3 y 4**, se presenta información de especies mononucleares y polinucleares de cobre(II) respectivamente.

Tabla 3. Productos de hidrólisis del Cu(II) (complejos mononucleares) reportados en la bibliografía.

Condiciones	log β _{pqr}		Referencia
	[Cu(OH)] ⁺	[Cu(OH) ₂] (s)	
0,1 mol.dm ⁻³ KNO ₃ /25°C	-7,71(4)	-	11
I= 0,15 mol.dm ⁻³ (NaNO ₃) /37°C	-7,59(8)	-13,9(3)	12
3 mol.dm ⁻³ LiClO ₄ / 0,1 fm en dioxano /25°C	-7,44*	-	13
0,15 mol.dm ⁻³ KNO ₃ /37°C	-7,6*	-	14
I= 0,7 m (NaClO ₄) / 25°C (Electrodo ion selectivo)	-8,1*	-16,7*	15
3,0 mol.dm ⁻³ NaClO ₄ / 25°C	-7,22*	-	16
1,0 m NaClO ₄ / 25°C(método de solubilidad)	-	15*	15

* errores no reportados

La diferencia en las constantes reportadas, se debe al uso de diferentes escalas de actividades.

En cuanto a las especies polinucleares del Cu(II), la **tabla 4** resume los trabajos encontrados en la bibliografía.

Tabla 4. Productos de hidrólisis del Cu(II) (complejos polinucleares) reportados en la bibliografía.

Condiciones	-log β_{pqr}				Referencia
	$[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$	$[\text{Cu}_2(\text{OH})]^{3+}$	$[\text{Cu}_3(\text{OH})_4]^{2+}$	$[\text{Cu}_3(\text{OH})_2]^{4+}$	
0,10 mol.dm ⁻³ KNO ₃ / 25°C	10,99(2)	-	21,6(3)	-	11
I= 0,15 mol.dm ⁻³ (NaNO ₃) /37°C	10,23(5)	-	20,7(4)	-	12
3 mol.dm ⁻³ LiClO ₄ / 25°C	11,21*	6,22*	-	10,36*	13
3 M LiClO ₄ / 0,1 fm en dioxano /25°C	11,35*	6,22*	-	10,12*	13
0,1 mol.dm ⁻³ KNO ₃ /25° C	10,57*	-	-	-	17
0,1 mol.dm ⁻³ NaClO ₄ /25°C	10,75*	-	21,37*	-	18
3,0 mol.dm ⁻³ NaClO ₄ /25°C	10,6*	-	-	-	19

*errores no reportados

Se observa que la especie $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ es común en todos los modelos reportados en la **tabla 4**. Los valores de las constantes son similares entre sí, a pesar de estar reportados en diferentes escalas de actividades.

1.4. Química de los ligandos

1.4.1. Los aminoácidos

Los aminoácidos son moléculas orgánicas que constituyen las unidades estructurales básicas de las proteínas y contienen un grupo amino ($-\text{NH}_2$) y un grupo ácido carboxílico ($-\text{COOH}$).

Todos los aminoácidos que forman las proteínas tienen como denominador común un grupo carboxilo, un grupo amino y un hidrógeno unidos al mismo átomo de carbono α , por lo que se denominan α -aminoácidos. Se diferencian unos con otros por sus cadenas laterales, llamadas R, de estructura variable, la cual le confiere además de su identidad, un conjunto de propiedades.

En la **figura 4** se muestra la estructura general de un α -aminoácido.

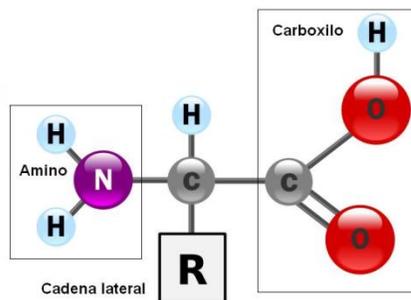


Figura 4. Estructura de un α -aminoácido.

En todos los α -aminoácidos el átomo de carbono α posee cuatro grupos sustituyentes diferentes y es por tanto un carbono asimétrico o centro quiral. Una excepción a esto es la Glicina cuyo grupo R es un átomo de hidrógeno.

Nuestro organismo produce algunos aminoácidos a los que se les denominan No esenciales. Los otros son ingeridos por el cuerpo de lo que comemos y se llaman aminoácidos esenciales.

Éstos pueden clasificarse de acuerdo a las propiedades de los grupos R en:

- no polares o hidrofóbicos
- polares sin carga
- con carga negativa o ácidos
- con carga positiva o básicos

Debido a que los grupos funcionales de los aminoácidos tienen propiedades ácidas y básicas, se hacen susceptibles a cambios de pH; por eso en disolución ácida el grupo carboxílico no está ionizado (-COOH) y el grupo amino sí lo está (-NH₃⁺). Mientras que en disolución alcalina ocurre lo contrario y es el grupo carboxilo el que se encuentra ionizado (-COO⁻). Sin embargo existe un pH intermedio, denominado punto isoeléctrico, donde las dos formas del aminoácido se encuentran en la misma proporción formando una molécula eléctricamente neutra, llamada ión dipolar o zwitterión, **figura 5**.

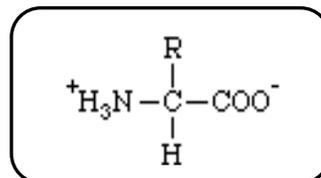


Figura 5. Estructura general de un zwitterión.

Esta naturaleza dipolar hace que los aminoácidos tengan algunas propiedades características como altos puntos de fusión, generalmente superiores a 200°C, mucho más elevados que los de otras moléculas orgánicas de tamaño semejante. Son

insolubles en disolventes no polares, como éter de petróleo, benceno o éter y son apreciablemente solubles en agua.²⁰

En solución presentan momentos dipolares (μ) mucho más elevados que las aminas o los ácidos por separado. Y son menos ácidos que la mayoría de los ácidos carboxílicos y menos básicos que la mayoría de las aminas. De hecho, la parte ácida de una molécula de aminoácido es el grupo $-\text{NH}_3^+$ y la parte básica es el grupo $-\text{COO}^-$. Y son por estas propiedades ácidas y básicas que hacen a los aminoácidos anfóteros.²¹

1.4.2. Ácido aspártico (H_2L)

El ácido aspártico también conocido como ácido aminoetano-1,2-dicarboxílico o ácido 2-aminobutanodioico, es uno de los dos aminoácidos con cadenas laterales ácidas, es decir, con un grupo carboxilo ($-\text{CO}_2\text{H}$) en cada extremo.

Su fórmula condensada es ($\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$) y tiene peso molecular de 133,10 g/mol. Es un aminoácido no esencial y forma parte de los veinte aminoácidos con los que las células forman las proteínas. En la **figura 6**, se puede observar su estructura.

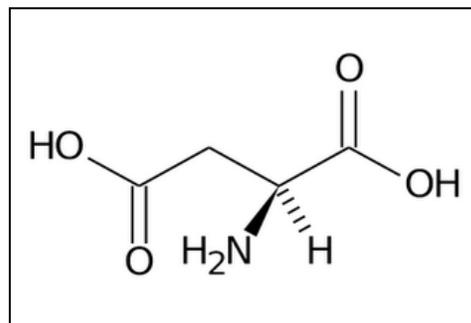


Figura 6. Estructura del ácido aspártico.

El ácido aspártico fue descubierto en 1827 por Plisson.²⁰ al calentar asparagina con hidróxido de plomo, lo que arrojó un precipitado, que cristalizado para obtener así el aminoácido.

A pH fisiológico o biológico, sus dos cadenas laterales se encuentran desprotonadas, es decir, cargadas negativamente, haciendo que esta sea una de las dos especies más ricas en electrones de todos los aminoácidos comunes.

El ácido aspártico es de gran importancia en la síntesis del ADN, de la úrea y como neurotransmisor cerebral.

En la **figura 7**, se muestran los equilibrios formados en el sistema H^+ -ácido aspártico para cada pK_a .

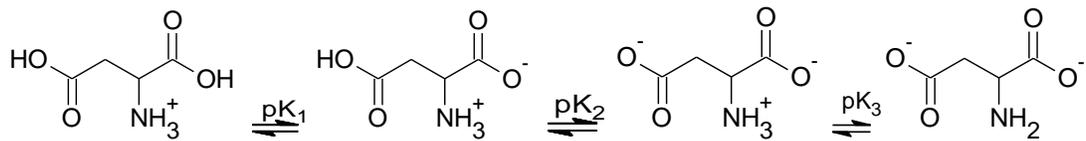


Figura 7. Equilibrios sistema H^+ - ácido aspártico.

La **tabla 5**, reúne los valores de pK_a reportados para el ácido aspártico mediante medidas de $emf(H)$ en diferentes escalas de actividades.

Tabla 5. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ – ácido aspártico.

Condiciones	pK_{a1}^*	pK_{a2}^*	Ref.
1,0 M KNO_3 /25°C	---	7,3	22
1,0 M KNO_3 /25°C	3,70	9,61	23
1,0 M KNO_3 /30°C (Vlt)	---	9,59	24
0,1 M KNO_3 /35°C	3,67	9,52	25
0,2 M KNO_3 /35°C	3,63	9,25	25
0,1 M KNO_3 /25°C	3,70	9,63	25
0,1 M KNO_3 /25°C	3,79	9,75	26
0,1 M KNO_3 /25°C	3,76	9,832	27
0,1 M KNO_3 /30°C	3,85	9,81	28
0,1 M KNO_3 /25°C	3,81	9,72	29
0,1 M KNO_3 /30°C	3,8	9,45	30
0,1 M KNO_3 /22°C	3,70	9,62	31
0,1 M KNO_3 /25°C	3,71	9,63	32
0,2 M KNO_3 /25°C	3,69	---	33
1,0 M KNO_3 /25°C	3,70	9,61	34

*errores no reportados

1.4.3. Ácido glutámico (H₂L)

El ácido glutámico también conocido como ácido 2-aminopentanodioico, es al igual que el ácido aspártico un aminoácido con cadena lateral ácida y otro de los 20 aminoácidos que forman parte de las proteínas. Su fórmula condensada es C₅H₉NO₄ y tiene un peso molecular de 147,13 g/mol. **En la figura 8**, se puede observar su estructura.

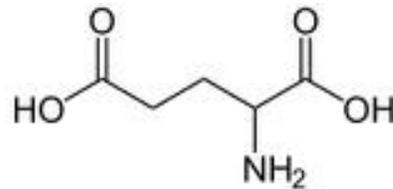


Figura 8. Estructura del ácido glutámico.

Pertenece al grupo de los llamados aminoácidos ácidos, o con carga negativa a *pH* fisiológico, ya que presenta un segundo grupo carboxilo (-COOH) en su cadena secundaria.

Fue sintetizado por primera vez en 1866 por Ritthausen,³⁵ a partir de la hidrólisis con ácido sulfúrico de harina de gluten, la cual es conocida en la actualidad como gliadina.²⁰

El ácido glutámico es un aminoácido no esencial porque puede sintetizarse en el hombre a partir de otros aminoácidos como la arginina y ornitina. Es importante en el metabolismo de azúcares y grasas y un neurotransmisor excitatorio muy abundante en el sistema nervioso central. Ayuda a mejorar la agilidad mental y el estado de ánimo,

por lo que este aminoácido ha sido empleado para tratar enfermedades como el Parkinson.

Además interviene en el proceso de transportar nitrógeno entre los órganos. Varios estudios científicos han demostrado que el estómago, intestino, páncreas y bazo consumen un 95% del ácido glutámico ingerido en la dieta, con lo que es importante tomar una dieta rica en proteínas, a manera de que el funcionamiento del resto del organismo no se vea alterado por una falta de este nutriente.

El ácido glutámico presenta tres pK_a característicos que pueden observarse en la **figura 9**.

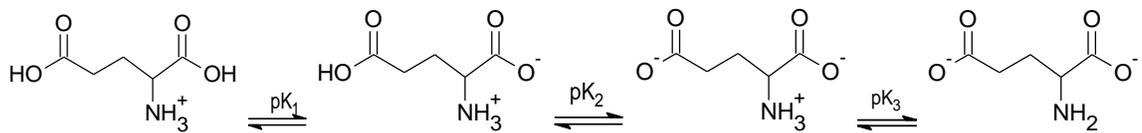


Figura 9.Equilibrios sistema H^+ - ácido glutámico.

La **tabla 6**, reúne los valores de pK_a reportados en la bibliografía para el ácido glutámico.

Tabla 6. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ – ácido glutámico.

Condiciones	pK_{a1}^*	pK_{a2}^*	Ref.
1,0 M KNO_3 /30°C (Vlt)	---	9,44	24
0,2 M KNO_3 /35°C	3,97	9,12	25
0,1 M KNO_3 /25°C	4,14	9,60	25
0,1 M KNO_3 /25°C	4,15	9,61	26
0,1 M KNO_3 /25°C	4,24	9,746	27
0,1 M KNO_3 /25°C	4,24	9,62	29
0,1 M KNO_3 /22°C	4,28	9,67	31
0,1 M KNO_3 /25°C	4,18	9,64	32
0,2 M KNO_3 /25°C	4,26	---	33

*errores no reportados

1.4.4. Cisteína (H_2L)

La cisteína o ácido 2-amino-3-mercatopropanoico, es un aminoácido con cadena lateral polar, pero no ionizada a pH neutro, que contiene un grupo sulfhídrido (-SH) muy reactivo. Su fórmula condensada es $C_3H_7O_2NS$ y su peso molecular 121,16 g/mol. Forma parte del selecto grupo de veinte aminoácidos que utilizan las células para sintetizar proteínas. En la **figura 10**, se observa su estructura.³⁶

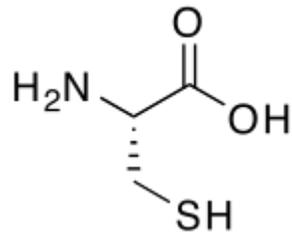


Figura 10. Estructura de la cisteína.³⁶

La cadena lateral de la cisteína es hidrofóbica, pero a *pH* ligeramente básico el grupo $-SH$ puede oxidarse y dos cisteína se unen dando, el dímero cistina. Esto une entre sí a dos aminoácidos que con frecuencia están alejados, y ayuda a guiar el doblaje de la proteína para tener una forma específica.³⁷

La cisteína es un aminoácido no esencial, ya que puede producirse en el organismo a partir del aminoácido metionina. Es una fuente importante de azufre en el metabolismo humano y posee propiedades antioxidantes.

La cisteína presenta tres pK_a característicos que pueden observarse en la **figura 11**.

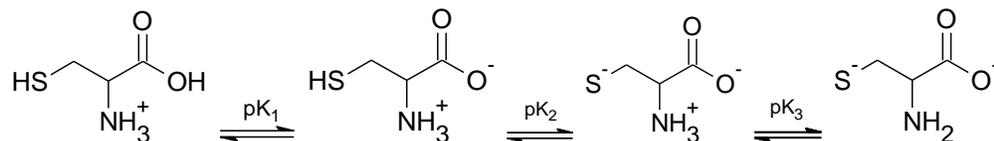


Figura 11. Equilibrios sistema H^+ - cisteína.

La **tabla 7**, reúne los valores de pK_a reportados para la cisteína mediante medidas de $emf(H)$.

Tabla 7. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ – ácido cisteína.

Condiciones	pK_{a1}^*	pK_{a2}^*	pK_{a3}^*	Ref.
1,0 M KNO_3 /25°C	---	8,18	10,28	25
1,0 M KNO_3 /25°C	1,98	8,23	10,37	37
0,1 M KNO_3 /25°C	---	8,13	10,11	38
0,15 M KNO_3 /25°C	---	8,48	10,55	39

*errores no reportados

1.4.5. Histidina (HL)

La histidina o ácido α -amino-4-imidazolpropionico, es un aminoácido esencial que pertenece al grupo de los aminoácidos con cadenas laterales básicas. Su fórmula condensada es $C_6H_9N_3O_2$ y su peso molecular es de 155,16 g/mol. En la **figura 12**, se puede observar su estructura.

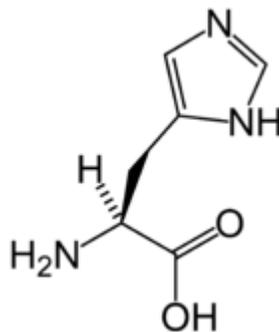


Figura 12. Estructura de la histidina.⁴⁰

La histidina, fue reportada por primera vez en 1896 en dos trabajos distintos,^{41,42} uno de ellos escrito por Kossel⁴¹ donde el aminoácido fue sintetizado a partir de la esturina (proteína básica en el esperma de esturión) y el otro publicado por Hedin⁴² donde se basó en la hidrólisis de diferentes proteínas.^{36,40,43}

La cadena lateral de la histidina no es tan básica como la de los otros aminoácidos con cadenas laterales básicas y la concentración de las formas no protonadas y protonadas de la histidina son casi iguales a *pH* biológico.⁴⁴ Sin embargo a *pH* ácido se convierte en una base con carga positiva cuya función más importante es establecer interacciones iónicas con aminoácidos cargados negativamente como lo son los ácidos aspártico y glutámico.

Los fuertes complejos ácido de Lewis/base de Lewis entre la forma no protonada de la histidina y los iones metálicos, son muy comunes en las proteínas.⁴⁴

La cadena lateral (imidazol) de la histidina es a menudo un ligando coordinador en las metaloproteínas, y también un sitio catalítico en ciertas enzimas. Es un precursor de la biosíntesis de histamina.

En disolución la histidina presenta tres pK_a característicos que pueden observarse en la **figura 13**.

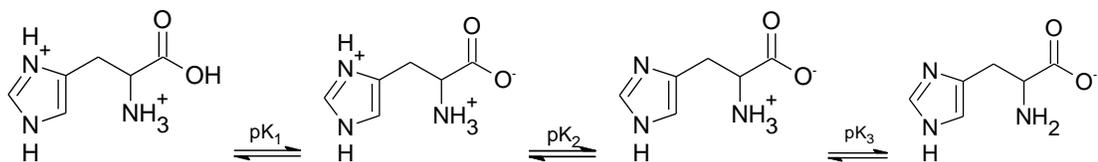


Figura 13. Equilibrios sistema H^+ - histidina.

La **tabla 8**, reúne los valores de pK_a reportados para la histidina mediante medidas de $emf(H)$.

Tabla 8. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ – histidina.

Condiciones	pK_{a1}^*	pK_{a2}^*	Ref.
0,1 M KNO_3 /35°C	6,10	9,10	25
0,2 M KNO_3 /35°C	5,86	8,73	25
0,15 M KNO_3 /25°C	6,03	8,87	25
0,1 M KNO_3 /25°C	6,05	9,128	27
0,16 M KNO_3 /25°C	6,17	9,21	27
0,20 M KNO_3 /25°C	6,15	9,15	27
0,2 M KNO_3 /25°C	6,08	9,17	33
0,1 M KNO_3 /25°C	5,66	8,63	38
0,15 M KNO_3 /25°C	6,05	9,17	39
0,1 M KNO_3 /25°C	6,03	9,14	45
0,1 M KNO_3 /25°C	6,02	9,06	46
0,1 M KNO_3 /25°C	6,14	9,24	47
0,1 M KNO_3 /25°C	6,05	9,12	47
0,1 M KNO_3 /25°C	6,04	9,14	48
0,1 M KNO_3 /25°C	6,03	9,09	49
0,1 M KNO_3 /25°C	6,10	9,12	50
0,1 M KNO_3 /25°C	6,02	9,10	51
0,1 M KNO_3 /25°C	6,04	9,10	52
0,2 M KNO_3 /25°C	6,22	9,42	52
0,15 M KNO_3 /37°C	5,96	8,92	53

errores no reportados

1.5. Complejos de cobre (II)

1.5.1. Sistema H^+ – Cu(II) – ácido aspártico

En la **tabla 9**, reúne información de los valores de las constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$ del sistema H^+ -Cu(II)- H_2L (H_2L = ácido aspártico), reportadas en la bibliografía.

Tabla 9. Constantes de formación ($\log \beta_{pqr}$), reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico, empleando medidas de $emf(H)$, para el sistema Cu(II)-ácido aspártico.

Medio	M	°C	$\log \beta_{111}$	$\log \beta_{212}$	$\log \beta_{112}$	$\log \beta_{021}$	$\log \beta_{211}$	Ref.
KNO ₃	0,1	25	12,82	25,15	21,21	-	-	54
KNO ₃	0,1	25	12,72	-	-	-	-	55
KNO ₃	0,1	25	12,70	-	-	-	-	56
KNO ₃	0,1	25	12,52	24,0	19,8	10,34	-	57
NaNO ₃	0,25	25	12,36	23,54	19,87	-	-	58
NaClO ₄	1,0	25	12,40	24,08	20,15	-	14,25	59

errores no reportados

Se observan discrepancias en los valores de las constantes de formación reportadas, atribuido posiblemente, además de las diferentes escalas de actividades empleadas, a las condiciones de medidas o errores experimentales de cada caso. También se observa que todos los autores coinciden en la formación del complejo (1,1,1).

1.5.2. Sistema H⁺ – Cu(II) – ácido glutámico

En la **tabla 10**, se reúne información de los valores de las constantes de formación de los complejos en términos de $\log \beta_{pqr}$ del sistema H⁺-Cu(II)-H₂L (H₂L = ácido glutámico), reportadas en la bibliografía.

Tabla 10. Constantes de formación $\log \beta_{pqr}$, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico, empleando medidas de *emf*(H), para el sistema Cu(II)-glutámico.

Medio	M	°C	$\log \beta_{111}$	$\log \beta_{212}$	$\log \beta_{112}$	$\log \beta_{021}$	$\log \beta_{211}$	$\log \beta_{022}$	Ref.
KNO ₃	0,1	25	12,73	25,18	20,57	-	-	-	54
KNO ₃	0,1	25	12,50	-	-	-	-	-	55
KNO ₃	0,1	25	12,52	-	19,6	10,41	-	18,6	57
KNO ₃	0,1	25	12,62	-	-	-	-	-	56
NaClO ₄	1,0	25	12,40	23,90	19,60	-	14,65	-	59

errores no reportados

Se observa coincidencia en la propuesta del complejo (1,1,1) y controversia en las restantes especies. Los valores de las constantes de éste complejo varían ligeramente atribuido posiblemente, al uso de las diferentes escalas de actividades.

1.5.3. Sistema H^+ – Cu(II) – cisteína

En la **tabla 11**, se reúne información de los valores de las constantes de formación de los complejos para el sistema H^+ -Cu(II)- H_2L (H_2L = Cisteína).

Tabla 11. Constantes de formación $\log \beta_{pqr}$, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico, empleando medidas de $emf(H)$, para el sistema Cu(II)-cisteína.

Medio	M	°C	$\log \beta_{111}$	$\log \beta_{022}$	Ref.
NaClO ₄	0,15	20	14,00	28,05	33

En este caso solo se encontró un solo trabajo en NaClO₄ 0,15 M.

1.5.4. Sistema H^+ – Cu(II) –histidina

En la **tabla 12**, se muestran los valores de las constantes de formación de los complejos formados en el sistema H^+ -Ni(II)-HL (HL = histidina) reportados en la bibliografía.

Tabla 12. Constantes de formación $\log \beta_{pqr}$, reportadas en la bibliografía, en diferentes condiciones de temperatura y medio iónico, empleando medidas de $emf(H)$, para el sistema Cu(II)-histidina (Nivel C).

Medio	M	°C	$\log \beta_{011}$	$\log \beta_{111}$	$\log \beta_{112}$	$\log \beta_{113}$	$\log \beta_{-111}$	Ref.
KNO ₃	0,1	35	14,23	-	-	-	-	25
KNO ₃	0,1	25	18,08	23,88	27,56	-	-	26
KNO ₃	0,1	25	17,03	-	-	-	-	27
KNO ₃	0,1	25	14,14	23,83	27,27	-	-	46
KNO ₃	0,1	25	14,35	24,17	27,30	-	-	47
KNO ₃	0,1	25	14,17	23,87	27,1	-	2,0	49
KNO ₃	0,1	25	14,07	23,92	27,63	-	2,39	50
KNO ₃	0,1	25	-	23,58	28,09	-	-	60
KNO ₃	0,1	25	16,78	22,65	27,00	30,9	-	61

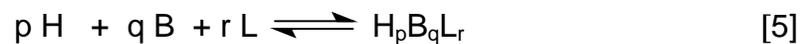
errores no reportados

Se observa coincidencia en la propuesta de los complejos (0,1,1) y (1,1,1) y controversia en las restantes especies. Los valores de las constantes de éstos complejos varían ligeramente atribuido posiblemente, al uso de las diferentes escalas de actividades.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

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

La interacción de varios reactantes H, B y L para formar uno o varios complejos de forma $H_pB_qL_r$, brevemente (p, q, r), según la reacción de equilibrio [5], en disolución acuosa, se cuantifica a través de la ley de acción de masas (LAM) [6], donde h , b , l son las concentraciones en equilibrio de los reactivos H, B, L y c_{pqr} , β_{pqr} y ϕ_{pqr} representan la concentración, la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p, q, r), respectivamente.⁶²



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

Experimentalmente se ha determinado que en disoluciones concentradas de una sal inerte (NaClO_4 3,0 M, KCl 3,0 M, KNO_3 1,0 M) los coeficientes de actividad de los reactivos y complejos permanecen constantes, siempre que sus concentraciones se mantengan a un nivel inferior al 20 % de la concentración de los iones del medio *iónico*.⁶² Esto conlleva al uso de concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas como la LAM, debido a esta forma más simple de las ecuaciones que describen el comportamiento de los equilibrios de formación de complejos, el método del *medio iónico inerte* se utiliza regularmente. De tal manera que, de forma similar al caso tradicional de la *escala de actividad del agua* como disolvente, donde se supone que los coeficientes de actividad se aproximan a la unidad conforme

la composición de la disolución se acerca a la del agua pura, se pueden definir nuevas escalas, denominadas *escalas de actividad del medio iónico*, donde se considera que los coeficientes de actividad también se aproximan a uno, conforme la composición de la disolución se acerca a la del disolvente y así se tiene que en la ley de acción de masas [6], $\Phi_{pqrs} = 1$.⁶²

El estudio de la estabilidad de los iones complejos permite comprender la química de las disoluciones en las que estos se encuentran y además, determinar las especies que los iones metálicos puedan formar con el disolvente y con los grupos potencialmente ligantes que pueda haber en la disolución. Las propiedades de los iones metálicos en disolución dependen de la naturaleza de los grupos ligantes que los rodean.⁶³

Las reacciones que forman los complejos metálicos, generalmente, ocurren en etapas sucesivas, de tal manera que cada una de ellas posee una constante de equilibrio K_i . Las constantes de equilibrio sucesivas K_i son denominadas constantes de estabilidad, porque cuanto mayor sea su valor, tanto mayor será la concentración del complejo al alcanzar el estado de equilibrio, es decir, son una medida de la magnitud de la asociación de los reactantes y su valor numérico permite conocer la concentración relativa de las especies químicas en estado de equilibrio.^{40, 62}

También se emplea una segunda clase de constante de equilibrio llamada constante de estabilidad, β , o constante de formación, la cual se define como el producto de las constantes de equilibrio. Así, en un sistema que posee dos equilibrios sucesivos, $\beta_1 = K_1$ y $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$; en general, se tendrá que $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$.⁴⁰

Termodinámicamente, la constante de equilibrio de una reacción mide la cantidad de calor liberado y la variación de entropía que tuvo lugar durante la reacción. 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.⁶³ Los cambios de energía pueden relacionarse con la constante de estabilidad mediante la ecuación [7].

$$\Delta G_{\text{pqr}} = -R T \ln \beta_{\text{pqr}} \quad [7]$$

Los cambios de entropía que acompañan a la formación de un complejo pueden ser calculados mediante la aplicación de la ecuación [8], la cual involucra los cambios de entalpía involucrados, tomando en cuenta la energía de solvatación y los cambios energéticos producidos por la ruptura de enlaces en los reactivos y la formación de nuevos enlaces en los complejos resultantes.

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{pqr}} - \Delta G_{\text{pqr}}}{T} \quad [8]$$

Las variaciones de entropía desempeñan un papel importante en la determinación de la estabilidad de un complejo. Por ejemplo, durante el proceso de coordinación de una molécula de etilendiamina se liberan dos moléculas de agua, por lo tanto este proceso está acompañado por una variación de entropía favorable porque existe un aumento del número de partículas independientes que va asociado con un aumento de entropía, es decir que a mayor número de partículas mayor es el desorden posible. Los ligandos tri, tetra y polidentados, en general, pueden reemplazar tres, cuatro o más moléculas de agua, respectivamente, para formar complejos aún más estables, por lo tanto, un agente quelatante formará complejos con iones metálicos más estables que sus análogos monodentados.⁶²

El número de átomos del anillo que forma un quelato es también un factor determinante de la estabilidad de un complejo metálico. Los quelatos metálicos más estables contienen ligandos saturados que forman anillos de cinco lados o ligandos no saturados que forman anillos de seis lados.⁴⁰

Los grupos ligantes voluminosos forman complejos metálicos menos estables que los complejos formados por grupos ligantes más pequeños, ya que se crean tensiones debidas en ciertos casos a la combinación de la geometría del grupo ligante con la estereoquímica del complejo metálico.

Los factores que determinan un aumento de entropía son los mismos que hacen aumentar la estabilidad de un complejo desde el punto de vista electrostático. En consecuencia, es posible que la acertada predicción electrostática de que la estabilidad sea grande a consecuencia de las interacciones entre partículas pequeñas dotadas de gran carga se cumpla fundamentalmente debido al efecto de entropía.⁶²

La estabilidad está favorecida por un valor grande de la relación de la carga del ion a su radio, y éste factor juega un papel más importante que la carga por sí misma o el radio.

3. OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo fue determinar mediante medidas de $emf(H)$, las constantes de formación de los complejos de cobre(II) con los aminoácidos: ácido aspártico, ácido glutámico, histidina y cisteína en KNO_3 1,0 M a 25°C.

Objetivos específicos

- Determinar las constantes de acidez de los aminoácidos ácido aspártico, ácido glutámico, histidina y cisteína, empleando medidas de $emf(H)$ en KNO_3 1,0 M a 25°C.
- Determinar las constantes de formación ($\log \beta_{pqr}$) del sistema Cu(II)-ácido aspártico mediante medidas de $emf(H)$ en KNO_3 1.0 M a 25°C.
- Determinar las constantes de formación ($\log \beta_{pqr}$) del sistema Cu(II)-ácido glutámico mediante medidas de $emf(H)$ en KNO_3 1,0 M a 25°C.
- Determinar las constantes de formación ($\log \beta_{pqr}$) del sistema Cu(II)-cisteína mediante medidas de $emf(H)$ en KNO_3 1,0 M a 25°C.
- Determinar las constantes de formación ($\log \beta_{pqr}$) del sistema Cu(II)-histidina mediante medidas de $emf(H)$ en KNO_3 1,0 M a 25°C.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos

- Ácidonitríco (HNO_3) Riedel de-Haên
- Hidróxido de sodio (NaOH) Merck
- Nitrato de Potasio (KNO_3) Merck
- Ftalatoácido de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) Riedelde-Haên
- Acido aspártico ($\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$) Merck
- Acido glutámico ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$) Merck
- Cisteína ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}$) Merck
- Histidina ($\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$) Merck
- Nitrato de Cobre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) Merck
- Nitrógeno (N_2) libre der O_2 y CO_2
- Agua tridestilada

4.2. Materiales e instrumentos de medida

- Balanza Adventurer Ohaus de apreciación 0,0001 grs
- Pipetas Corning de 2;4;5;10;15;50 y 100 mL
- Bureta Kimax de 25 mL
- Reactor 100 mL Metrohm EA 876-20
- *pH*-metro Orion modelo 520 A
- Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer PH C2401-8
- Frascos lavadores de N_2
- Agitador magnético de 1"
- Controlador de temperatura Cole-Parmer. Polystat

4.3. Disoluciones

- **{OH}**: (OH^- 0,099 M en KNO_3 1,0 M) se preparó a partir de una ampolla tritisol, KNO_3 seco, se aforó con agua tridestilada y estandarizó con $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ usando fenolftaleína como indicador.
- **{H⁺}**: (H^+ 0,0986M en KNO_3 1,0 M) se preparó a partir de una ampolla tritisol y KNO_3 seco, se aforó con agua tridestilada y se estandarizó con KOH 0,1 M usando fenolftaleína como indicador.
- **{mi}**: disolución de medio iónico 1,0 M, se preparó por pesada de KNO_3 seco a temperatura ambiente y se aforó con agua tridestilada.
- **{Cu}**: disolución de Cu(II) (0,0247 M) se preparó por pesada de la sal $\text{Cu(NO}_3)_2$, pesada de KNO_3 , se aforó con agua tridestilada y finalmente se estandarizó frente a EDTA usando Murexida como indicador.

Los ligandos fueron preparados por pesada directa del producto comercial y pesada de KNO_3 seco.

4.4. Montaje experimental

La **figura 14**, muestra un esquema del equipo empleado en este trabajo.

- (a) Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer pHC2401-8.
- (b) Potenciómetro.
- (c) Baño – Termostato de agua fabricado en el CES.
- (d) Reactor de vidrio Metrohm EA 876-5.
- (e) Vasos lavadores.
- (f) Bombona de gas
- (g) Bureta

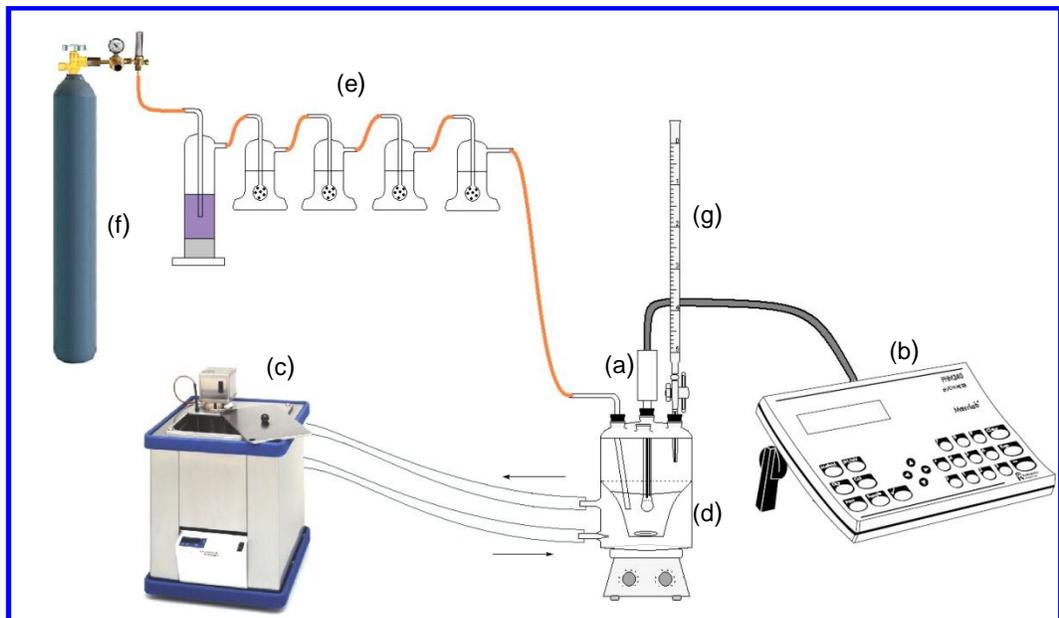


Figura 14. Equipo de medidas de $emf(H)$ empleado.⁴⁰

4.5. Procedimiento experimental

El estudio de este sistema comprendió dos etapas y cada uno de los experimentos se realizó empleando el equipo mostrado en la **figura 14**. La primera etapa consistió en una titulación ácido fuerte-base fuerte que permitió determinar los parámetros E_0 y J de la ecuación de Nernst [9], para lo cual una alícuota de 15 mL de $\{H^+\}$, contenida en el vaso reactor, fue valorada por adiciones sucesivas de la disolución de $\{OH^-\}$ hasta poco antes de la neutralidad.

$$E = E_0 + J h + 59.16 \log h \quad [9]$$

J = constante relacionada con el potencial de la unión líquida //.

Una vez finalizada la primera etapa, se procedió con la etapa 2 para estudiar el sistema H^+ -ligando (aminoácido). Se agregó en el reactor (sin extraer el electrodo) una alícuota de 2 mL de aminoácido y 10 mL de $\{H^+\}$, se valoró la disolución con adiciones sucesivas de $\{OH^-\}$ hasta pH 10,5.

Para estudiar el sistema H^+ - Cu(II)- ligando se procedió de manera similar al caso anterior. Después de culminar la primera etapa, se añadió un volumen de la disolución de aminoácido, seguidamente de un volumen determinado de disolución de Cu(II) y se procedió a valorar con adiciones sucesivas de disolución $\{OH^-\}$ hasta pH 10,5 . Esto empleando las siguientes relaciones ligando: metal ($R = 1$ y 2).

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), HNO_3 0,1 M, NaOH 0,1 M y KNO_3 1,0 M, con el fin de eliminar O_2 , impurezas básicas, impurezas

ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico, respectivamente. Tanto el equipo, como el operador se mantuvieron en un ambiente termostatzado a 25,0 (1) °C.

4.6. 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. En este trabajo la concentración de los iones H^+ en equilibrio h se determinó mediante la pila [10], 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 [10] viene dado por la ecuación [9], siendo E_0 el potencial normal y J, una constante relacionada con el potencial de la unión líquida //.

Se puede comprobar el buen funcionamiento de la pila [10], valorando una alícuota de la solución {H} por adiciones sucesivas de la disolución {OH}, hasta alcanzar el punto de equivalencia.⁴⁰

4.7. Análisis de los datos

Los datos experimentales $[H, B, C, E_0, J, (v, E)_{np}]_{ns}$ ($ns = n^\circ$ de experimentos, $np = n^\circ$ de puntos en cada experimento) fueron tratados utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.⁶⁴

Para la *etapa 1* se minimizó la función [11] para obtener así los valores definitivos de E_0 y j de la pila [10].

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

Los datos de la *etapa 2* fueron analizados mediante el programa LETAGROP,⁶⁴ minimizando la función [12] y [13] donde, $Z_B (= (h-H) / \mathbf{B})$ y $Z_C (= (h - \mathbf{H}) / \mathbf{C})$ son el n° medio de protones disociados por mol de metal y ligando, respectivamente.

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

$$U_3 = \sum (Z_C - Z_C^*)^2 \quad [13]$$

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

La suma de mínimos cuadrados [12] y [13] se pueden considerar como una función([14]) de las constantes de estabilidad β_{pqr} y de los posibles errores,

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

sistemáticos cometidos en la determinación de los parámetros E_0 y J de la ecuación Nerst [9] o bien, en las concentraciones totales \mathbf{H} , \mathbf{B} y \mathbf{L} de los reactivos involucrados, variando sistemáticamente la combinación de nk especies y nks errores, se podría encontrar el modelo $(p, q, r, \beta_{pqr})_{nk}$ que en el último término, incluya todas las especies razonablemente posibles, hasta alcanzar un mínimo para [14] o bien, para la desviación típica o estándar [15], siendo n el número de puntos experimentales.

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

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1 Determinación de los parámetros E_0 y J

Los parámetros E_0 y J de la ecuación de Nernst [9] fueron determinados mediante titulaciones potenciométricas ácido fuerte-base fuerte (procedimiento descrito en la **sección 4.5**).

Los valores obtenidos fueron tratados utilizando el método de Gran, empleando la ecuación [16] y suponiendo $J \approx 0$, frente al volumen de base añadido.

[16]

Por lo tanto, se deduce de la ecuación [16] que Y viene dado por la ecuación [17].

[17]

Donde:

H_T = concentración total de protones

H_0 = concentración de ácido fuerte

v_0 = volumen inicial de ácido

A_0 = concentración de la base

v = volumen de base

Se grafica $(v_0 + v) \cdot 10^{(E)/59,16}$ en función del volumen de base añadida (v). De manera que se obtiene de la pendiente (m) un valor preliminar de E_0 , ya que:

$$- \text{-----} \quad [18]$$

En la **tabla 13**, se muestran los datos de uno de los experimentos realizados para determinar los valores preliminares de E_0 y J de la pila [10].

Tabla 13. Datos para la determinación preliminar de E_0 en el sistema H^+ - ácido aspártico, empleando KNO_3 1,0 M a $25^\circ C$.

v KOH \pm (0,1) (mL)	E \pm (0,1) (mV)	Y
0	577,8	87664859071
2	571,8	78661699104
4	564,8	66949110496
6	557,5	55695014295
8	548,9	43647198009
10	538,2	31282618030
12	523,3	18917662923
14	493,1	6272225482
14,5	473,8	3010313587

En la **figura 15**, se muestra la gráfica donde se representa la función de Gran (Y) en función del volumen de base añadido.

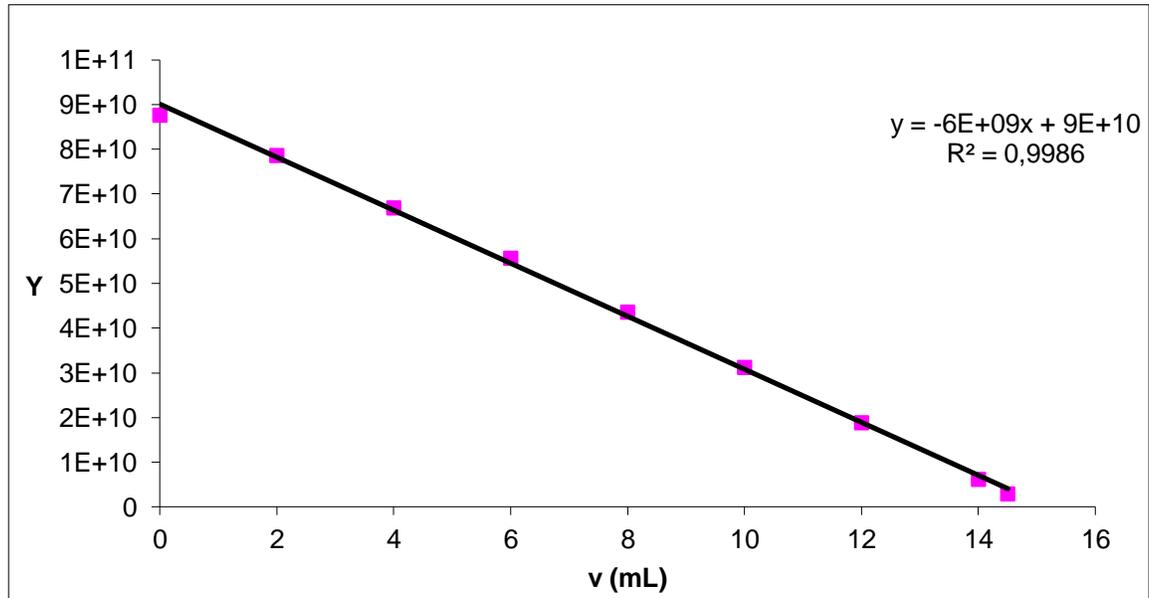


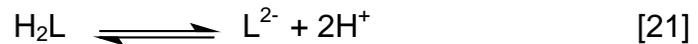
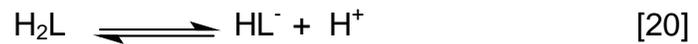
Figura 15. Gráfica de la función de Gran (Y) vs. volumen de base añadido para el sistema H^+ - ácido aspártico, empleando KNO_3 1,0 M a 25°C.

De esta representación se obtiene el valor de la pendiente m , que permite entonces determinar E_0 a través de la ecuación [18], conociendo a partir de la titulación previa de la base el valor de su concentración.

Finalmente con este valor de E_0 preliminar, se analizan los datos empleando el programa LETAGROP, minimizando la función [11] para obtener así los valores definitivos de E_0 y J .

5.2 Sistemas H^+ - ácido aspártico, H^+ - ácido glutámico, H^+ - cisteína y H^+ - histidina

Mediante las reacciones [19], [20] y [21], se determinaron las constantes de acidez (K_a) y constantes de formación para cada sistema, empleando el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.⁶⁴



Los protones disociados o generados permiten establecer la estequiometría de la reacción y medir la concentración en equilibrio.

5.2.1. Sistema H^+ - ácido aspártico (H_2L)

Los datos fueron analizados mediante el programa computacional de mínimos cuadrados LETAGROP,⁶⁴ de acuerdo a los niveles de reacción [19 a 21]. La **figura 16**, se muestran los valores de la función $Z_c(pH)$, que representa el número medio de protones disociados por mol de ligando. Los puntos sobre la curva representan los datos experimentales y la línea de trazo el modelo de especies correspondiente a la **tabla 14**.

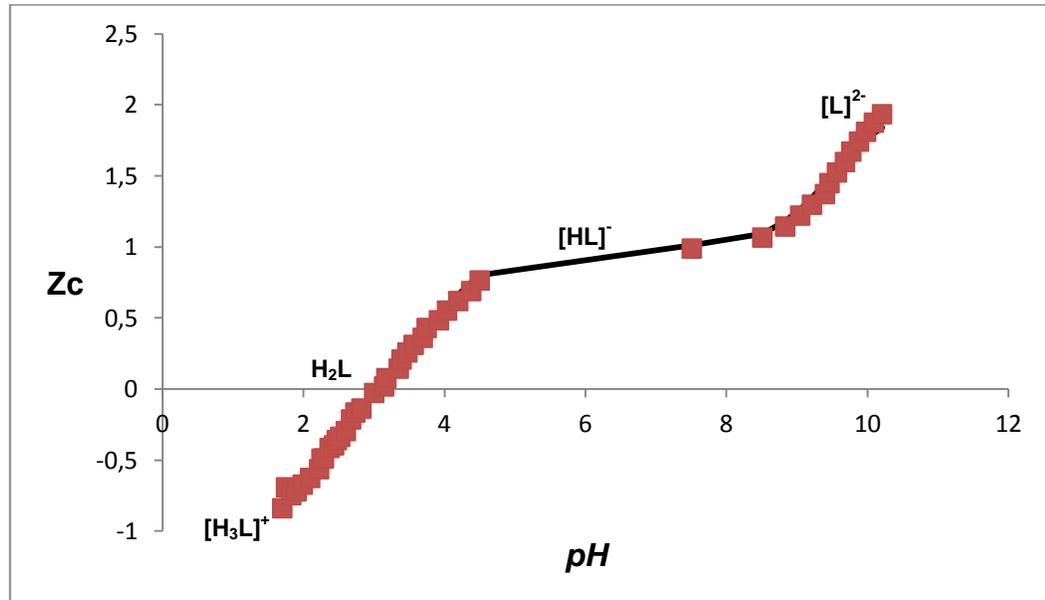


Figura 16. Gráfica de $Z_c(\text{pH})$ para el sistema H^+ - ácido aspártico en KNO_3 1,0 M a 25°C .

De la figura anterior se observa que a $\text{pH} \leq 1$ está presente la especie protonada ($[\text{H}_3\text{L}]^+$) del ácido aspártico, la cual al aumentar el pH, va perdiendo sucesivamente los protones hasta formar el ion $[\text{L}]^{2-}$ en la zona muy alcalina.

La **tabla 14**, muestra los valores de las constantes ácidas en términos de $\log \beta_{\text{por}}$ y $\text{p}K_a$ para el sistema H^+ – ácido aspártico en KNO_3 1,0 M a 25°C . Se observa que el valor de la dispersión $\sigma(Z_c)$ obtenido, indica un buen ajuste de los datos de acuerdo al modelo propuesto.

Tabla 14. Constantes ácidas en términos de ($\log \beta_{por}$) y (pK_a) para el sistema H^+ – ácido aspártico en KNO_3 1,0 M a 25°C.

REACCIÓN	$\log \beta_{por}$	pK_a
$H_3L^+ \rightleftharpoons H_2L + H^+$	2,29(1)	2,29(1)
$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	-3,89(2)	3,89(2)
$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	-13,38(4)	9,50(4)
Dispersion (σ)	0,037	

El primer pK_a corresponde a la disociación del protón del grupo carboxílico, de la especie protonada del ácido aspártico $[H_3L]^+$. El siguiente protón en fuerza ácida es el del otro grupo carboxílico que corresponde al segundo pK_a y el tercer valor de pK_a corresponde a la pérdida del protón menos ácido del grupo amino.

A partir de los valores de las constantes reportadas en la **tabla 14**, fue construido el diagrama de distribución de especies correspondiente a este sistema, **figura 17**.

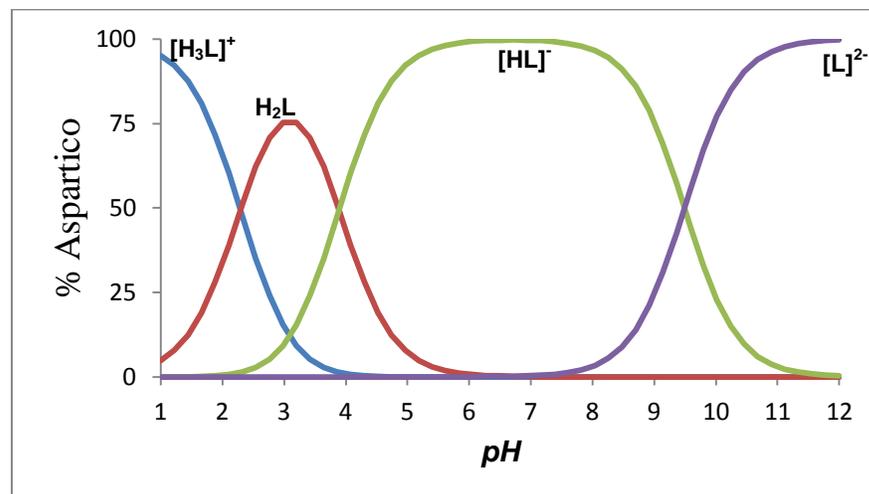


Figura 17. Diagrama de distribución de especies para el sistema H^+ – ácido aspártico (H_2L) en KNO_3 1,0 M a 25°C.

En la **figura 17**, se observa que la especie protonada del ácido aspártico $[H_3L]^+$ predomina a valores de $pH = 2$, mientras que la especie H_2L predomina en el intervalo de $1 \leq pH \leq 5$; la especie HL^- es la más abundante el intervalo de $2,5 \leq pH \leq 11$. Finalmente en la zona alcalina a $pH \geq 9$ se forma la especie $[L]^{2-}$ que corresponde a la desprotonación total del ácido aspártico. La intercepción de las curvas en el diagrama de distribución, indican los valores de pK_a mostrados en la **tabla 14**.

En la **tabla 15** se muestra a modo comparativo los valores de pK_a reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo.

Tabla 15. Comparación entre los valores de pK_a reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo para el sistema $H^+ - \text{ácido aspártico}$.

Condiciones	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
1,0 M KNO_3 /25°C	---	---	7,3*	22
1,0 M KNO_3 /25°C	---	3,70*	9,61*	23
1,0 M KNO_3 /25°C	---	3,70*	9,61*	34
1,0 M KNO_3 /25°C	2,29(1)	3,89(2)	9,50(4)	Este trabajo

* errores no reportados

Se observa que en la bibliografía sólo se encuentran reportados los valores de pK_{a2} y pK_{a3} , mientras que en este trabajo se pudo obtener los tres valores de pK_a para las mismas condiciones de trabajo. Se aprecia discrepancia entre los valores reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo.

5.2.2. Sistema H^+ - ácido glutámico (H_2L)

Para este sistema los datos fueron analizados mediante el programa computacional de mínimos cuadrados LETAGROP,⁶⁴ de acuerdo a los niveles de reacción [19 a 21]. En la **figura 18**, se muestran los valores de la función $Z_C(pH)$ la curva de trazo continuo fue construida empleando los datos dados en la **tabla 16**, los puntos representan los datos experimentales, se observa un buen ajuste de los datos con el modelo.

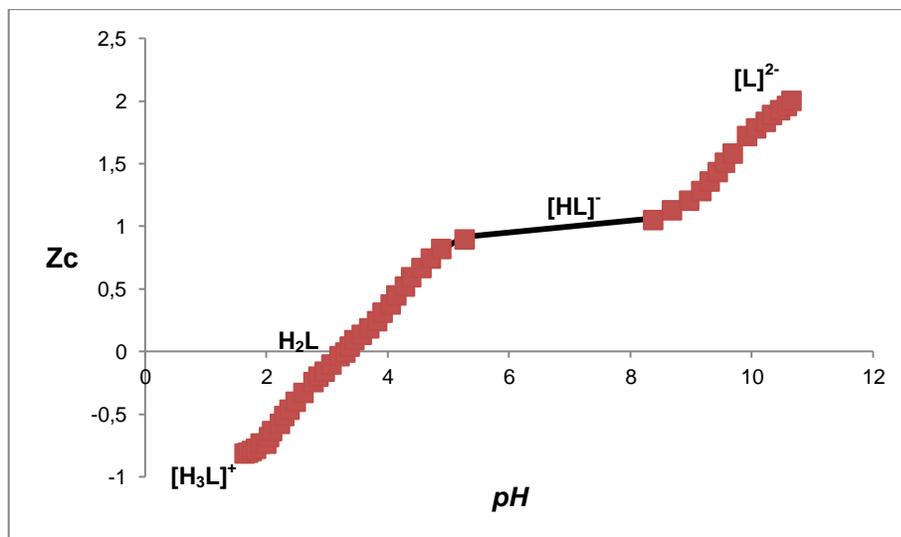


Figura 18. Gráfica de $Z_C(pH)$ para el sistema H^+ - ácido glutámico en KNO_3 1,0 M a $25^\circ C$.

Al igual que el en caso del ácido aspártico a pH muy ácidos está presente la especie protonada $[H_3L]^+$. Para valores de $Z_C = 0, 1$ y 2 , se forman las especies H_2L , $[HL]^-$ y $[L]^{2-}$ respectivamente.

La **tabla 16**, muestra los valores de las constantes ácidas en términos de $\log \beta_{por}$ y pK_a para el sistema H^+ – ácido glutámico en KNO_3 1,0 M a $25^\circ C$. Se observa que el valor de la dispersión $\sigma(Z_c)$ obtenido, indica un buen ajuste de los datos de acuerdo al modelo propuesto.

Tabla 16. Constantes ácidas en términos de ($\log \beta_{por}$) y (pK_a) para el sistema H^+ – ácido glutámico en KNO_3 1,0 M a $25^\circ C$.

REACCIÓN	$\log \beta_{por}$	pK_a
$H_2L + H^+ \rightleftharpoons H_3L^+$	2,35(2)	2,35(2)
$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	-4,23(2)	4,23(2)
$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	-13,76(3)	9,53(3)
Dispersión (σ)	0,022	

El primer pK_a corresponde, a la pérdida del protón de uno de los grupos carboxílicos, de la especie protonada del ácido glutámico $[H_3L]^+$, el segundo valor de pK_a corresponde a la pérdida del otro protón del grupo carboxílico y finalmente el último pK_a del grupo amino respectivamente.

A partir de los valores de las constantes reportadas en la **tabla 16**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema, **figura 19**.

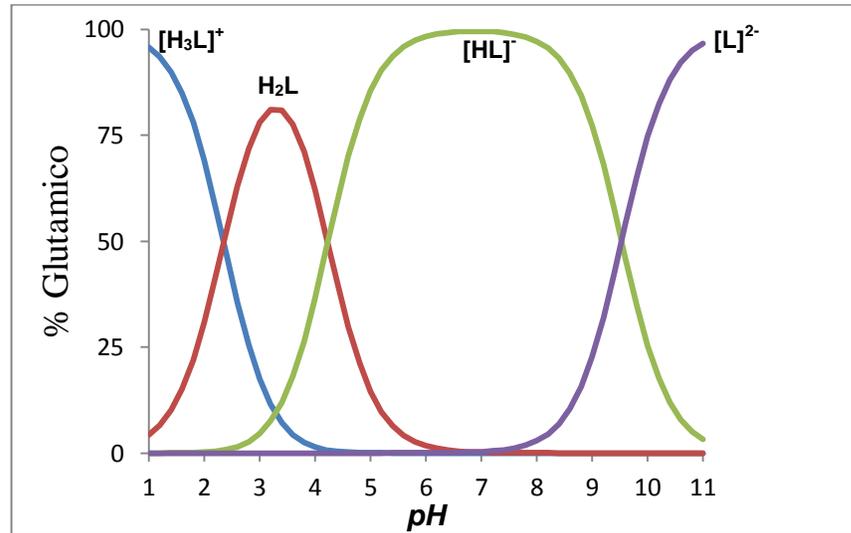


Figura 19. Diagrama de distribución de especies para el sistema H⁺- ácido glutámico (H₂L) en KNO₃ 1,0 M a 25°C.

En la **figura 19**, puede apreciarse que a *pH* alrededor de 2 la especie predominante corresponde a la forma protonada del ácido glutámico [H₃L]⁺, mientras que en el intervalo de $2,5 \leq pH \leq 4$ la especie más abundante es la neutra H₂L. La especie HL⁻ es la más abundante en un amplio intervalo ($4,5 \leq pH \leq 9,5$) y finalmente en la zona más alcalina a *pH* = 10 predomina la especie [L]²⁻. Las intersecciones entre las curvas corresponden a los valores *pK_a* ya reportados en la **tabla 16**.

En la **tabla 17** se muestra a modo comparativo los valores de *pK_a* reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo.

Tabla 17. Tabla comparativa de los valores de pK_a reportados en la bibliografía y los encontrados en este trabajo para el sistema H^+ – ácido glutámico.

Condiciones	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
1,0 M KNO_3 /30°C (Vlt)	---	---	9,44*	24
0,1 M KNO_3 /25°C	---	4,14*	9,60*	25
0,1 M KNO_3 /25°C	---	4,24*	9,746*	27
1,0 M KNO_3 /25°C	2,35(2)	4,23(2)	9,53(3)	Este trabajo

* errores no reportados

Los valores de pK_{a2} y pK_{a3} obtenidos en este trabajo, se corresponden con los reportados en la bibliografía.

5.2.3. Sistema H^+ - cisteína (H_2L)

Los datos del sistema H^+ -cisteína fueron tratados con el programa computacional de mínimos cuadrados LETAGROP,⁶⁴ de acuerdo a los niveles de reacción [19 a 21]. En la **figura 20**, se muestran los valores de la función $Z_c(pH)$. La curva de trazo continuo fue construida empleando el modelo de especies dados en la **tabla 18**, los puntos representan los datos experimentales, se observa un buen ajuste de los datos con el modelo.

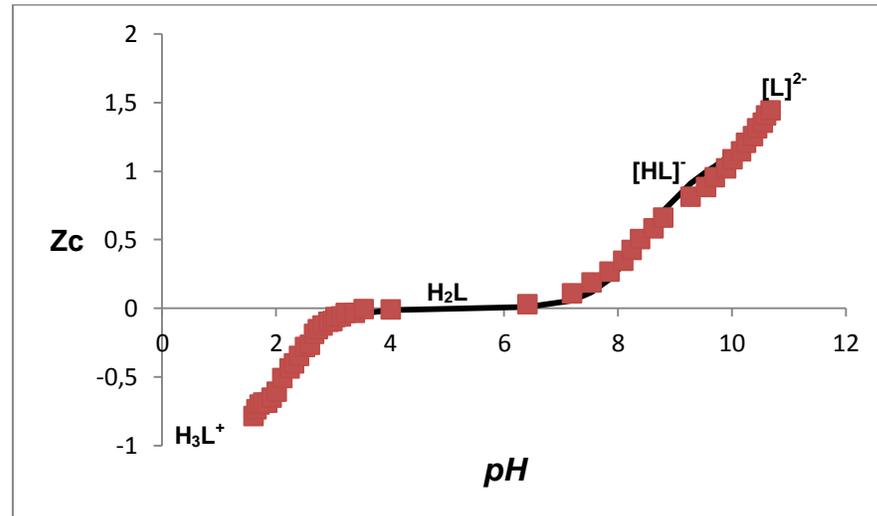


Figura 20. Gráfica de $Z_c(pH)$ para el sistema H^+ - cisteína en KNO_3 1,0 M a $25^\circ C$.

De la figura anterior se observa que a pH muy ácidos está presente la especie protonada $[H_3L]^+$. Para valores de $Z_c = 0, 1$ y 2 , se forman las especies H_2L , $[HL]^-$ y $[L]^{2-}$ respectivamente.

La **tabla 18**, reúne los valores de las constantes ácidas en términos de $\log \beta_{por}$ y pK_a para el sistema H^+ - cisteína en KNO_3 1,0 M a $25^\circ C$.

Tabla 18. Constantes ácidas en términos de ($\log \beta_{por}$) y (pK_a) para el sistema H^+ – cisteína en KNO_3 1,0 M a $25^\circ C$.

REACCIÓN	$\log \beta_{por}$	pK_a
$H_2L + H^+ \rightleftharpoons H_3L^+$	2,13(5)	2,13(5)
$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	-8,42(6)	8,42(6)
$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	-19,16(7)	10,74(7)
Dispersión (σ)	0,043	

Al igual que en los casos anteriores, el primer pK_a corresponde a la pérdida del protón del grupo carboxílico, de la especie protonada de la cisteína $[H_3L]^+$. El siguiente pK_a corresponde a la pérdida del protón del grupo sulfhídrido (-SH) y finalmente el tercer valor de pK_a corresponde a la pérdida del protón menos ácido del grupo amino.

A partir de los valores de las constantes reportadas en la **tabla 18**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema, **figura 21**.

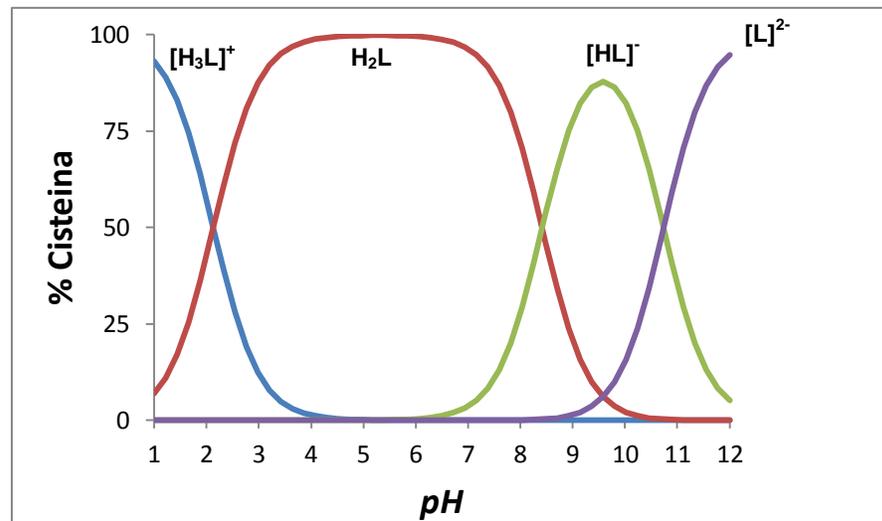


Figura 21. Diagrama de distribución de especies para el sistema H^+ - cisteína (H_2L) en KNO_3 1,0 M a $25^\circ C$.

Se puede observar que la especie protonada $[H_3L]^+$ abunda a $pH = 2$. La especie presente en mayor proporción y en un amplio intervalo de pH , es la especie neutra $[H_2L]$ y finalmente las especies $[HL]^-$ y $[L]^{2-}$ predominan a valores de pH muy alcalinos.

En la **tabla 19**, reúne a modo comparativo los valores de pK_a reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo.

Tabla 19. Comparación entre los valores de pK_a reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo para el sistema H^+ – cisteína.

Condiciones	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
1,0 M KNO_3 /25°C	---	8,18*	10,28*	25
1,0 M KNO_3 /25°C	1,98*	8,23*	10,37*	37
0,15 M KNO_3 /25°C	---	8,48*	10,55*	39
1,0 M KNO_3 /25°C	2,13(5)	8,42(6)	10,74(7)	Este trabajo

* errores no reportados

Se puede observar que el valor de pK_{a1} solo es reportado por un trabajo en la bibliografía. Para los valores de pK_{a2} y pK_{a3} se observa que están en el mismo orden de magnitud que el obtenido en este trabajo.

5.2.4. Sistema H^+ - histidina (HL)

Los datos de este sistema se analizaron mediante el programa computacional LETAGROP.⁶⁴ Los resultados se muestran en la **tabla 20**.

Tabla 20. Constantes ácidas en términos de ($\log \beta_{p0r}$) y (pK_a) para el sistema H^+ – histidina en KNO_3 1,0 M a $25^\circ C$.

REACCIÓN	$\log \beta_{p0r}$	pK_a
$HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	6,25(2)	2,06(2)
$HL + 2H^+ \rightleftharpoons H_3L^{2+} + H^+$	8,31(3)	6,25(3)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	-9,06(4)	9,06(4)
Dispersión (σ)	0,026	

La **figura 22**, muestra los valores de la función $Z_c(pH)$, como ya se mencionó más arriba, los puntos sobre la curva representan los datos experimentales y la línea de trazo el modelo de especies correspondiente a la **tabla 20**. El valor de la dispersión $\sigma(Z_c)$ obtenido, indica un buen ajuste de los datos obtenidos de acuerdo al modelo propuesto.

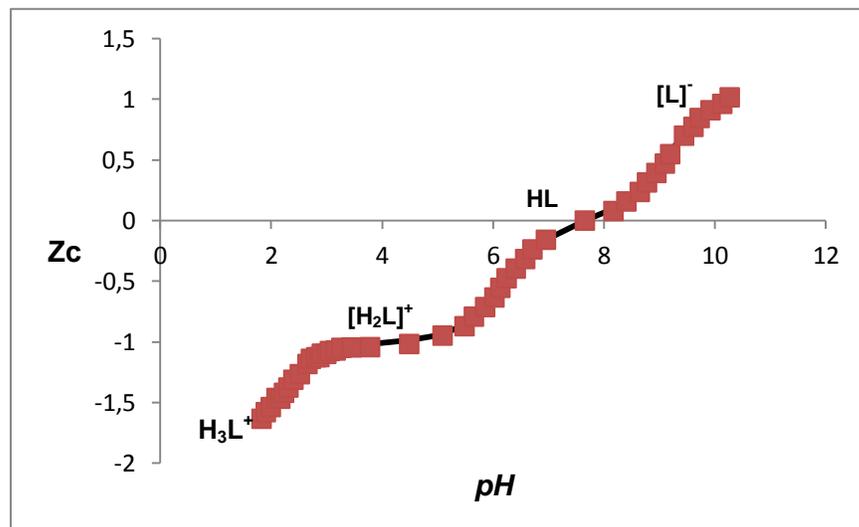


Figura 22. Gráfica de $Z_c(pH)$ para el sistema H^+ - histidina en KNO_3 1,0 M a $25^\circ C$.

De la figura anterior se observa que a pH ácidos están presentes las especies protonadas $[H_2L]^+$ y $[H_3L]^{2+}$. Para valores de $Z_C = 0$ y 1, se forman las especies, $[HL]^-$ y $[L]^-$ respectivamente.

A partir de los datos dados en la **tabla 20**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies, **figura 23**.

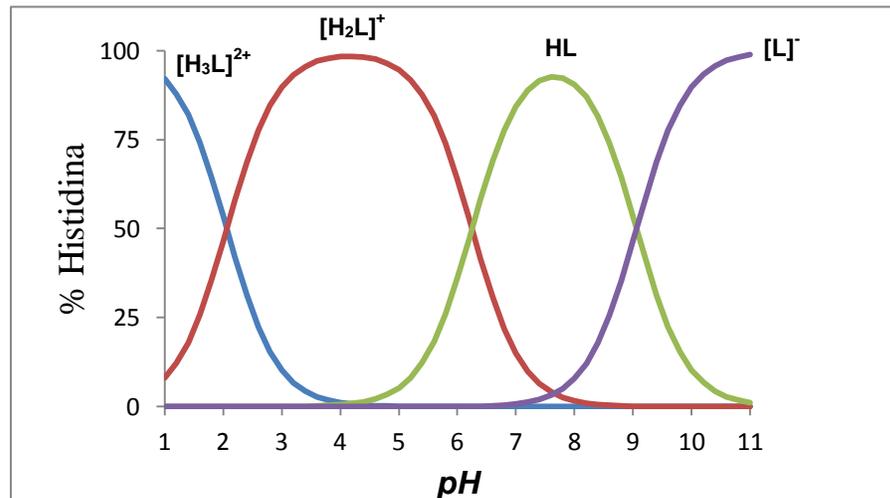


Figura 23. Diagrama de distribución de especies para el sistema H^+ - histidina (HL) en KNO_3 1,0 M a $25^\circ C$.

Se puede observar que la especie protonada $[H_3L]^{2+}$ abunda en el intervalo $1 \leq pH \leq 2$ y la especie $[H_2L]^+$ en el intervalo $2 \leq pH \leq 6$. A pH neutro la especie mayoritaria es la especie neutra HL y a pH más alcalino predomina la especie $[L]^-$.

En la **tabla 21**, se muestra a modo comparativo los valores de pK_a reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo.

Tabla 21. Tabla comparativa de los valores de pK_a reportados en la bibliografía y los encontrados en este trabajo para el sistema H^+ –histidina.

Condiciones	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
0,20 M KNO_3 /25°C	---	6,15*	9,15*	27
0,1 M KNO_3 /25°C	---	5,66*	8,63*	38
1 M KNO_3 /25°C	1,986(1)	6,265(1)	9,200(3)	67
1 M KNO_3 /25°C	2,06(2)	6,25(3)	9,06(4)	Este trabajo

* Errores no reportados

Los valores de pK_a para este sistema encontrados en este trabajo están en buen acuerdo con los reportados en la bibliografía.

5.3 Sistemas H^+ - Cu(II)- ligando

Los datos experimentales de los sistemas H^+ - Cu(II)- ligando fueron analizados empleando el programa de mínimos cuadrados generalizado LETAGROP, ⁶⁴ minimizando la función Z_B , donde Z_B representa el número promedio de moles de protones disociados por mol de Cu(II) y H, B, y L son las concentraciones totales analíticas de protones, metal y ligando.

Se emplearon dos relaciones (R) diferentes ligando: metal.

5.3.1. Sistema H⁺ - Cu (II)- ácido aspártico (H₂L)

El modelo de especies que mejor se ajustó a los datos experimentales del sistema H⁺ - Cu (II)- ácido aspártico se muestra en la **tabla 22**. El modelo que mejor ajustó fue el de los complejos [H₂CuL]²⁺, [HCuL]⁻, CuL, [Cu(OH)L]⁻, H₂CuL₂, [HCuL₂]⁻ y [CuL₂]²⁻. En la **figura 24** se muestran los datos de Z_B(pH), donde la línea de trazo continuo fue construida suponiendo el modelo de especies para las diferentes relaciones ligando: metal, **R**, dados en la **tabla 22** y los puntos son los valores experimentales.

Tabla 22. Constantes de formación en términos de **log β_{pqr}**, obtenidas empleando medidas de *emf*(H) en KNO₃ 1,0 M a 25°C, para el sistema H⁺ - Cu (II)- ácido aspártico.

REACCIÓN	log β _{pqr}
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons [\text{H}_2\text{CuL}]^{2+}$	1,5(3)
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons [\text{HCuL}]^{-} + \text{H}^{+}$	-0,65(4)
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{CuL} + 2\text{H}^{+}$	-4,56(3)
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{L} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{OH})\text{L}]^{-} + 3\text{H}^{+}$	-11,75(6)
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CuL}_2 + 2\text{H}^{+}$	-2,6(4)
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons [\text{HCuL}_2]^{-} + 3\text{H}^{+}$	-5,80(7)
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons [\text{CuL}_2]^{2-} + 4\text{H}^{+}$	-10,67(5)
Dispersión σ(Z _B)	0,036

El valor de la dispersión (σ) obtenido, indica un buen ajuste de los datos experimentales con el modelo teórico propuesto.

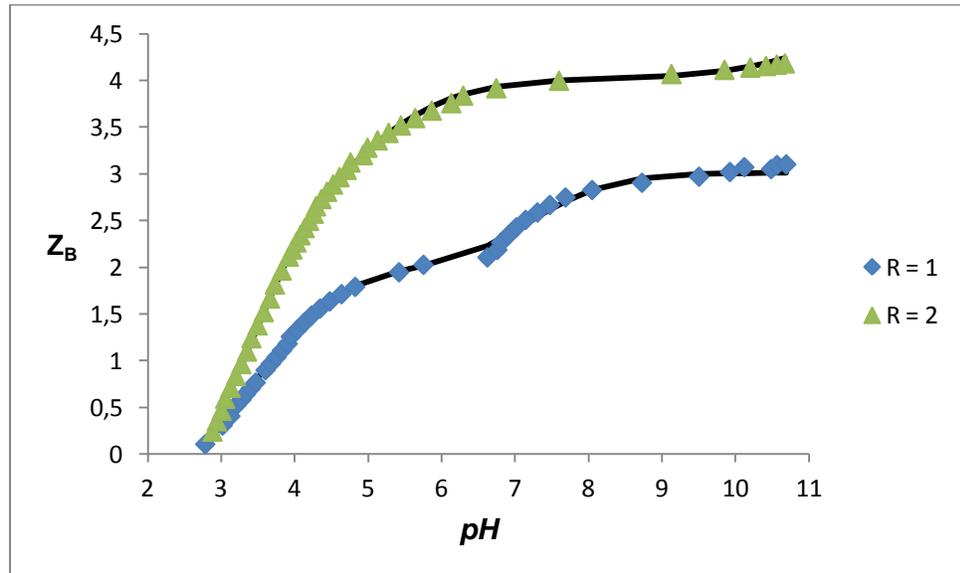


Figura 24. Gráfica de $Z_B(pH)$ del sistema H^+ - Cu (II)- ácido aspártico obtenidos en KNO_3 1,0 M a $25^\circ C$ a diferentes relaciones ligando: metal, R .

De la **figura 24**, podemos deducir que la separación de las curvas para las diferentes relaciones R indica el gran número de protones involucrados en las reacciones de formación de los complejos de este sistema, **tabla 22**.

A partir de las constantes dadas en la **tabla 22**, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema, para una concentración fija de metal de $B = 3$ mM y las diferentes relaciones ligando:metal empleadas R , **figuras 25 y 26**.

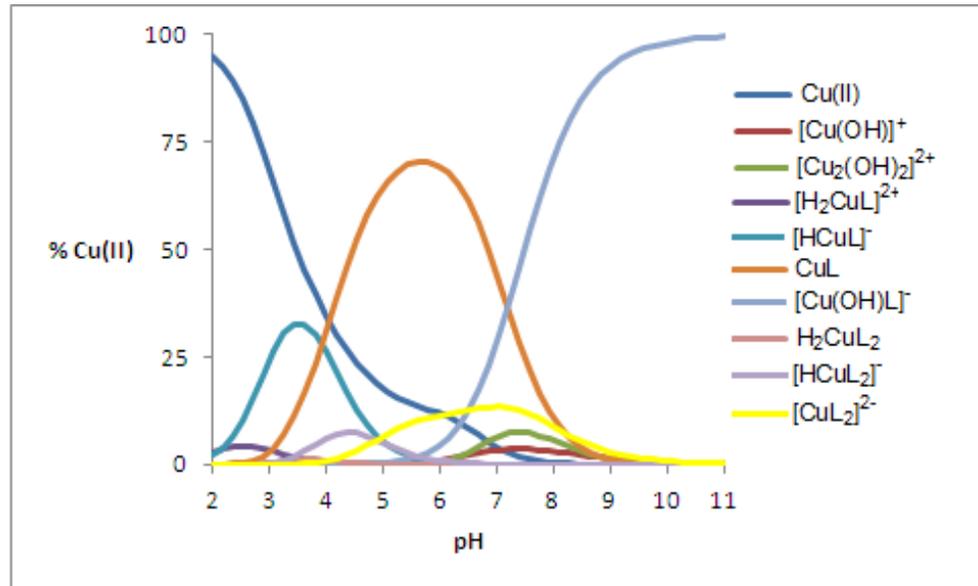


Figura 25. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - Cu(II)- ácido aspártico para $B = 3 \text{ mM}$ y $R=1$.

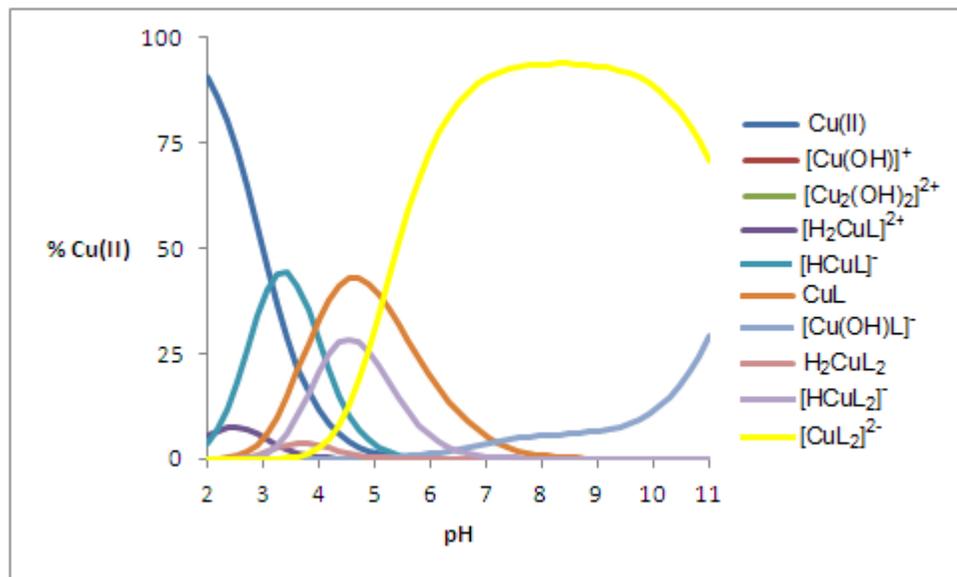


Figura 26. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - Cu(II)- ácido aspártico para $B = 3 \text{ mM}$ y $R=2$.

En la **figura 25** se observa que las especies más abundantes son los complejos, CuL (en el intervalo $3 \leq pH \leq 9$), $[Cu(OH)L]^-$ (en el intervalo $pH \geq 6$), $[HCuL]^-$ (en el intervalo $2 \leq pH \leq 5$) y $[CuL_2]^{2-}$ (en el intervalo $4 \leq pH \leq 9$). El resto de los complejos son minoritarios en esta relación. Al aumentar el valor de **R**, **figura 26**, se observa una disminución considerable de la proporción de estas especies, excepto el complejo $[CuL_2]^{2-}$; también se ve favorecido la especie $[HCuL_2]^-$.

5.3.2. Sistema H^+ - Cu (II)- ácido glutámico (H_2L)

El modelo de especies que mejor se ajustó a los datos experimentales del sistema H^+ - Cu(II)- ácido aspártico, el cual considera los complejos $[H_2CuL]^{2+}$, $[HCuL]^-$, CuL, $[Cu(OH)L]^-$, $[Cu(OH)_2L]^{2-}$, $[HCuL_2]^-$ y $[CuL_2]^{2-}$, **tabla 23**. La bondad de este modelo se ve reflejada en el bajo valor de la dispersión $\sigma(Z_B)$ obtenido.

Tabla 23. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqr}$, obtenidas empleando medidas de $emf(H)$ en KNO_3 1,0 M a $25^\circ C$, para el sistema H^+ - Cu (II)- ácido glutámico.

REACCIÓN	$\log \beta_{pqr}$
$Cu^{2+} + H_2L \rightleftharpoons [H_2CuL]^{2+}$	2,37(5)
$Cu^{2+} + H_2L \rightleftharpoons [HCuL]^- + H^+$	-0,37(2)
$Cu^{2+} + H_2L \rightleftharpoons CuL + 2H^+$	-4,43(2)
$Cu^{2+} + H_2L + H_2O \rightleftharpoons [Cu(OH)L]^- + 3H^+$	-11,18(4)
$Cu^{2+} + H_2L + 2H_2O \rightleftharpoons [Cu(OH)_2L]^{2-} + 4H^+$	-21,76(7)
$Cu^{2+} + 2H_2L \rightleftharpoons [HCuL_2]^- + 3H^+$	-6,35(9)
$Cu^{2+} + 2H_2L \rightleftharpoons [CuL_2]^{2-} + 4H^+$	-11,30(4)
Dispersión $\sigma(Z_B)$	0,032

En la **figura 27** se muestran los datos de $Z_B(pH)$, donde la línea de trazo continuo fue construida suponiendo el modelo de especies para las diferentes relaciones ligando: metal, R , dados en la **tabla 23** y los puntos son los valores experimentales. Se observa un buen ajuste de los datos experimentales con el modelo propuesto.

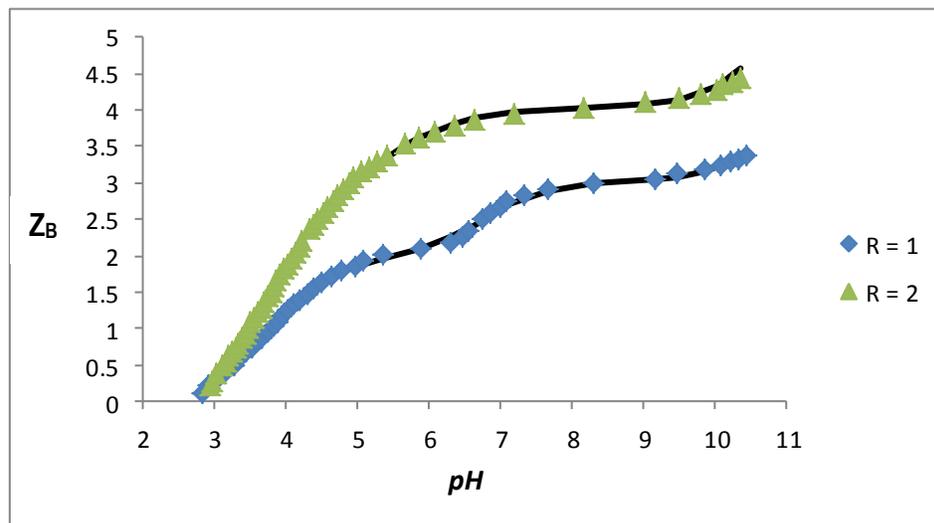


Figura 27. Gráfica de $Z_B(pH)$ del sistema H^+ - $Cu(II)$ - ácido glutámico obtenidos en KNO_3 1,0 M a $25^\circ C$ a diferentes relaciones ligando: metal, R .

De la **figura 27**, podemos deducir un comportamiento similar al del sistema H^+ - $Cu(II)$ -ácido aspártico al pasar de la relación $R = 1$ a 2.

A partir de las constantes dadas en la **tabla 23** fueron obtenidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema, **figuras 28 y 29**, para $B = 3$ mM y diferentes relaciones ligando: metal, R .

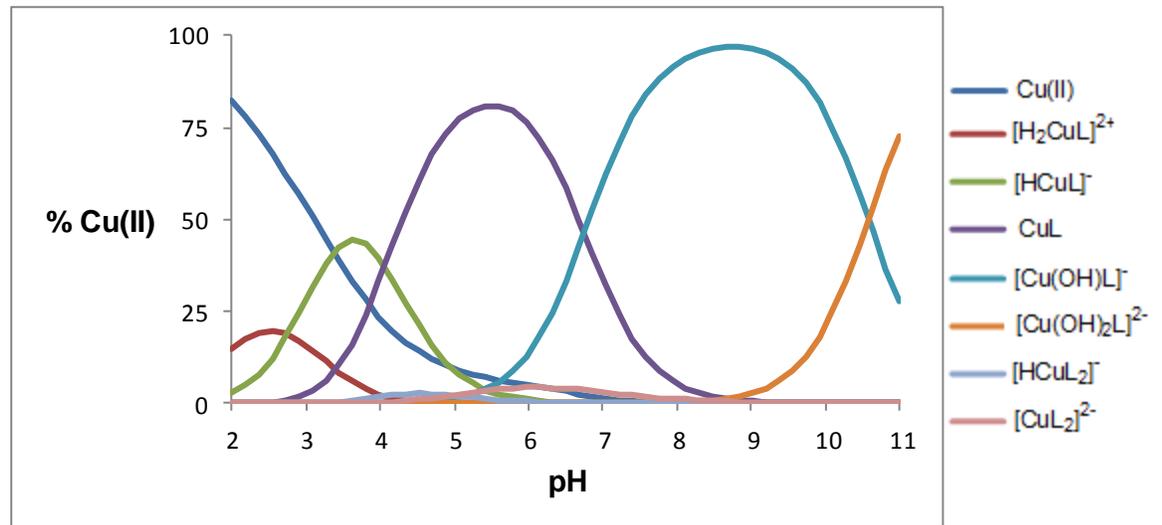


Figura 28. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - Cu(II) - ácido glutámico para $B = 3 \text{ mM}$ y $R=1$.

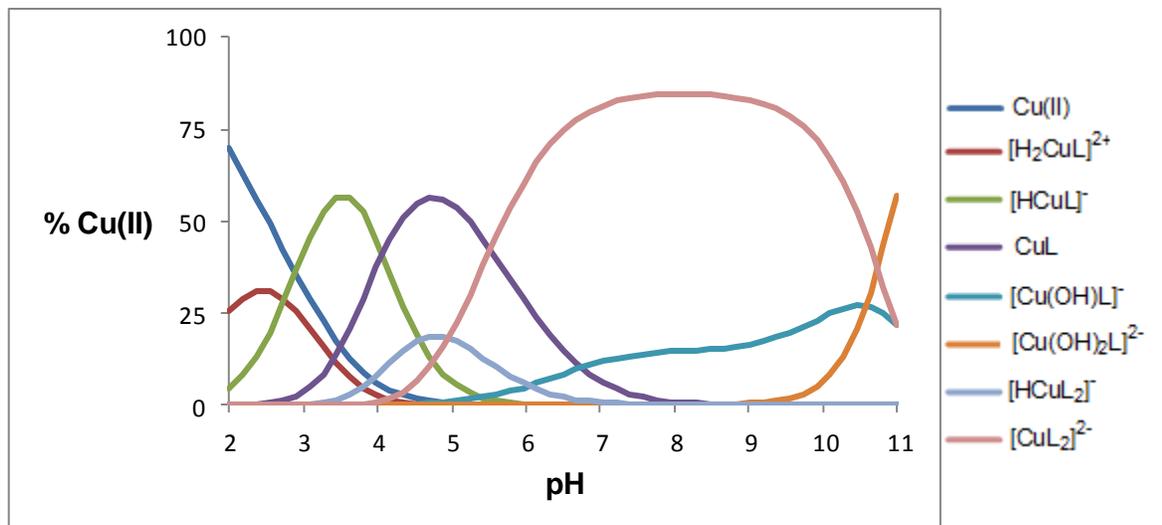


Figura 29. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - Cu(II) - ácido glutámico para $B = 3 \text{ mM}$ y $R=2$.

En la **figura 28** se observa que las especies más abundantes son los complejos, $[\text{Cu}(\text{OH})\text{L}]^-$ (en el intervalo $6 \leq \text{pH} \leq 11$), CuL (en el intervalo $3 \leq \text{pH} \leq 8$), $[\text{HCuL}]^-$ (en el intervalo $2 \leq \text{pH} \leq 5$), $[\text{Cu}(\text{OH})_2\text{L}]^{2-}$ (en el intervalo $\text{pH} \geq 9$) y en la zona ácida en menor cantidad el complejo $[\text{H}_2\text{CuL}]^{2+}$ (en el intervalo $2 \leq \text{pH} \leq 4$). El resto de las especies son minoritarias en esta relación. Al aumentar el valor de **R**, **figura 29**, se observa una disminución considerable de la proporción de estas especies, excepto el complejo $[\text{CuL}_2]^{2-}$; también se ve favorecido la especie $[\text{HCuL}_2]^-$.

5.3.3. Sistema H^+ - Cu (II)- cisteína (H_2L)

El modelo de especies que mejor se ajustó a los datos experimentales del sistema H^+ - Cu(II)- ácido aspártico, el cual considera solo tres complejos $[\text{H}_2\text{CuL}]^{2+}$, $[\text{HCuL}]^-$ y CuL , **tabla 24**. Se obtuvo un bajo valor de dispersión $\sigma(\text{Z}_B)$.

Hubo problemas en los experimentos de la relación **R=2** a valores de $\text{pH} > 4$ porque se formó un precipitado, haciendo inestable la medición del potencial, éste precipitado probablemente se deba a la insolubilidad del zwitterión de la cisteína en esas condiciones.

Tabla 24. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{\text{pqr}}$, obtenidas empleando medidas de $\text{emf}(\text{H})$ en KNO_3 1,0 M a 25°C , para el sistema H^+ - Cu (II)- cisteína.

REACCIÓN	$\log \beta_{\text{pqr}}$
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CuL}^{2+}$	1,9(2)
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{HCuL}^- + \text{H}^+$	-0,86(3)
$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{CuL} + 2\text{H}^+$	-8,26(7)
Dispersión $\sigma(\text{Z}_B)$	0,042

En la **figura 30** se muestran los datos de $Z_B(pH)$, donde la línea de trazo continuo fue construida suponiendo el modelo de especies para las diferentes relaciones ligando: metal, R , dados en la **tabla 24** y los puntos son los valores experimentales. Se observa un buen ajuste de los datos experimentales con el modelo propuesto.

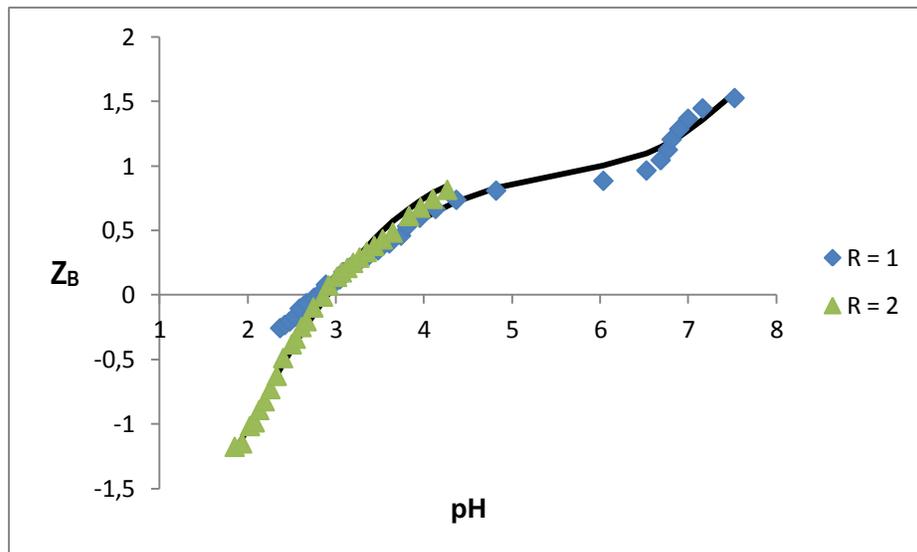


Figura 30. Gráfica de $Z_B(pH)$ del sistema $H^+ - Cu(II) - cisteína$ obtenidos en KNO_3 1,0 M a $25^\circ C$ a diferentes relaciones ligando: metal, R .

De la figura anterior se observa que las curvas se unen para las dos relaciones R , es decir se hacen independientes de la concentración de cisteína.

A partir de las constantes dadas en la **tabla 24**, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies, **figuras 31 y 32**, al igual que los sistemas anteriores se empleó una concentración fija de metal $B= 3$ mM y diferentes relaciones ligando: metal, R .

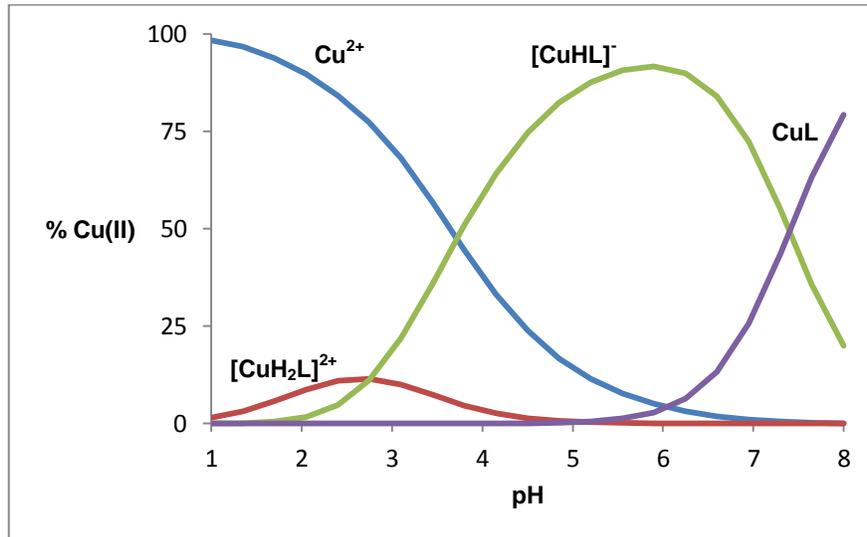


Figura 31. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - Cu(II) - cisteína para $B = 3 \text{ mM}$ y $R=1$.

Se observa en la figura anterior, que para $R = 1$; en la zona ácida ($1 \leq \text{pH} \leq 4$) está presente una pequeña cantidad del complejo $[\text{CuH}_2\text{L}]^{2+}$. La especie $[\text{CuHL}]^-$ es muy abundante en el intervalo $4 \leq \text{pH} \leq 7$, mientras que el complejo CuL predomina $7,5 \leq \text{pH} \leq 8$.

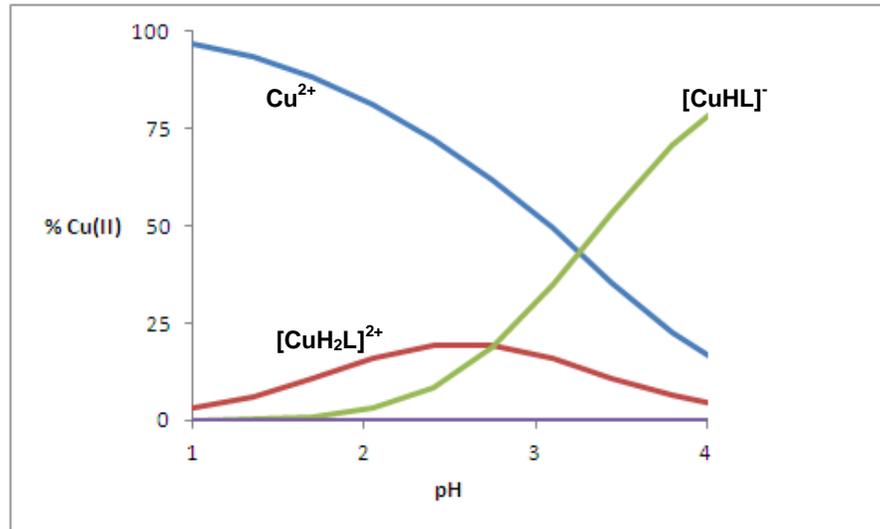


Figura 32. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - Cu(II)- cisteína para $B = 3 \text{ mM}$ y $R=2$.

Como se aprecia en la **figura 32**, $R=2$, un aumento en la concentración de cisteína dificulta el estudio de este sistema a valores de $\text{pH} > 4$. Para $\text{pH} < 3$ predomina el Cu(II) libre y luego hasta $\text{pH} = 4$ abunda el complejo $[\text{CuHL}]$. La especie $[\text{CuH}_2\text{L}]^{2+}$ al igual que para $R = 1$, se encuentra en menor proporción con respecto a los demás complejos, mientras que, a una concentración mayor de cisteína, el complejo $[\text{CuL}]$ se encuentra presente en cantidades despreciables.

En este sistema no hay formación de hidroxocomplejos, a diferencia de los sistemas anteriores.

5.3.4. Sistema H⁺ - Cu (II)- histidina (HL)

En el caso de este sistema H⁺ - Cu(II)- histidina, el modelo de especies que mejor se ajustó a los datos experimentales del sistema H⁺ - Cu(II)- ácido aspártico, considera los complejos [CuL]⁺, Cu(OH), [Cu(OH)₂L]⁻, CuL₂ y [Cu(OH)L₂]⁻, **tabla 25**. Se obtuvo un bajo valor de dispersión (σ).

Tabla 25. Constantes de formación en términos de **log β_{pqr}**, obtenidas empleando medidas de *emf*(H) en KNO₃ 1,0 M a 25°C, para el sistema H⁺ - Cu (II)- histidina.

REACCIÓN	log β _{pqr}
$\text{Cu}^{2+} + \text{HL} \rightleftharpoons [\text{CuL}]^+ + \text{H}^+$	1,10(4)
$\text{Cu}^{2+} + \text{HL} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu(OH)L} + 2\text{H}^+$	-3,74(4)
$\text{Cu}^{2+} + \text{HL} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cu(OH)}_2\text{L}]^- + 3\text{H}^+$	-11,45(6)
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{HL} \rightleftharpoons \text{CuL}_2 + 2\text{H}^+$	1,18(4)
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{HL} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Cu(OH)L}_2]^- + 3\text{H}^+$	-5,01(6)
Dispersión σ(Z _B)	0,031

En la **figura 33**, se muestran los datos en la forma Z_B(pH) para las diferentes relaciones **R**. Se observa un buen ajuste de los datos (puntos sobre la curva) con el modelo de especies propuesto en la tabla anterior.

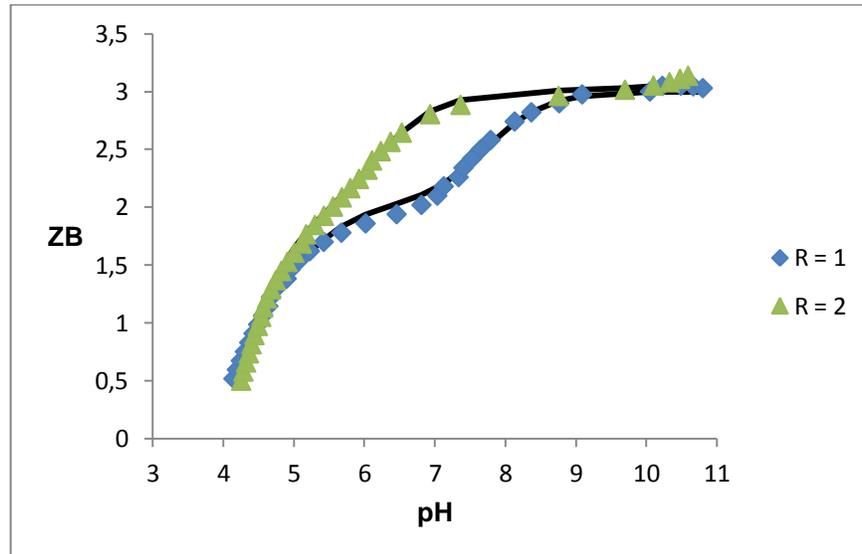


Figura 33. Gráfica de $Z_B(pH)$ del sistema H^+ - $Cu(II)$ - histidina obtenidos en KNO_3 1,0 M a $25^\circ C$ a diferentes relaciones ligando: metal, R .

En este caso se observa que las gráficas se unen a pH entre 4 y 6, luego se separan para volver a unirse, presumiblemente atribuido a la formación de hidroxoespecies en lugar de complejos protonados, como los encontrados en los sistemas anteriores.

A partir de las constantes dadas en la **tabla 25**, fueron construidos los diagramas de distribución de especies de este sistema, para $B = 3$ mM y diferentes relaciones ligando: metal, R , **figuras 34 y 35**.

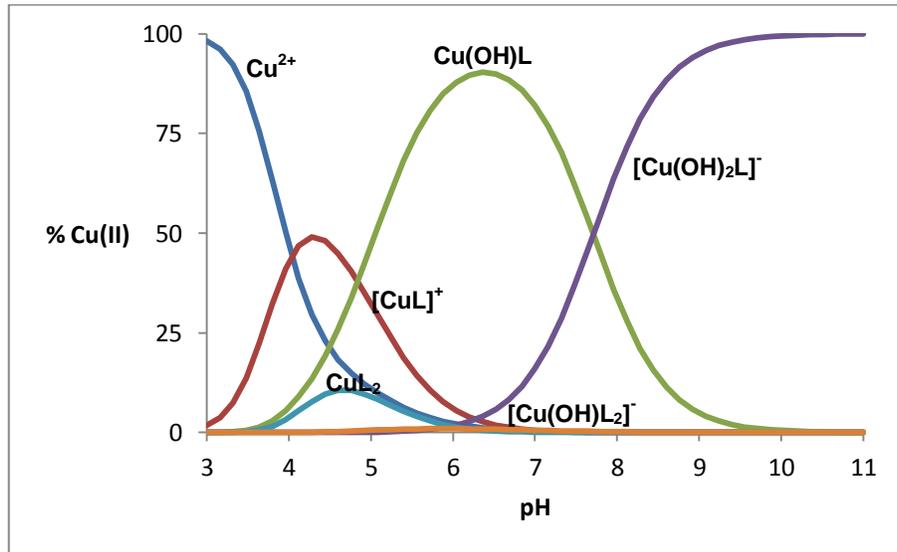


Figura 34. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - Cu(II)- histidina para $B = 3 \text{ mM}$ y $R = 1$.

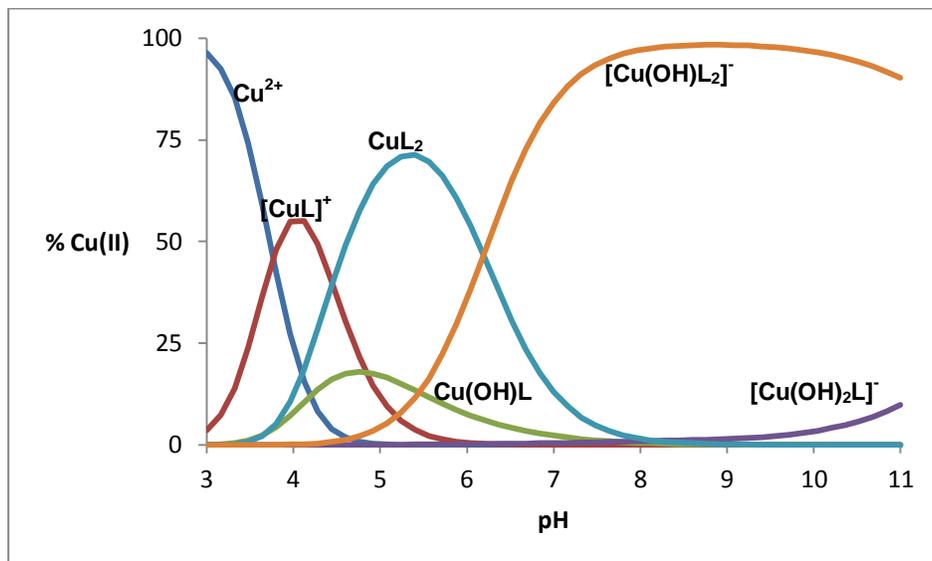


Figura 35. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ - Cu(II)- histidina para $B = 3 \text{ mM}$ y $R = 2$.

De la **figura 34**, se observa que las especies más abundantes son los complejos $[\text{Cu}(\text{OH})_2\text{L}]^-$ (en el intervalo $7 \leq \text{pH} \leq 11$), $\text{Cu}(\text{OH})\text{L}$ (en el intervalo $4 \leq \text{pH} \leq 9$), $[\text{CuL}]^+$ (en el intervalo $3 \leq \text{pH} \leq 6$), los complejos CuL_2 y $[\text{Cu}(\text{OH})\text{L}_2]^-$ están en cantidades muy pequeñas para esta relación. Al aumentar la relación **R**, disminuyó considerablemente la proporción del complejo $[\text{Cu}(\text{OH})_2\text{L}]^-$ y aumentó en una forma importante el hidroxocomplejo $[\text{Cu}(\text{OH})\text{L}_2]^-$, presente en cantidades despreciables para **R** = 1, pasando ahora a ser la especie mayoritaria en esa región de *pH*; similarmente al complejo CuL_2 . De manera que para este sistema un aumento de la cantidad de ligando afecta de forma importante la especiación de este sistema.

En la **tabla 26**, se muestra de forma comparativa las constantes de estabilidad de los complejos de $\text{Cu}(\text{II})$ con cada uno de los ligandos empleados en este trabajo.

Tabla 26. Comparación de las constantes de formación ($\log \beta_{\text{pqr}}$) de los sistemas H^+ - $\text{Cu}(\text{II})$ - ligando.

Especie	$\log \beta_{\text{pqr}}$			
	H^+ - $\text{Cu}(\text{II})$ - asp	H^+ - $\text{Cu}(\text{II})$ - glu	H^+ - $\text{Cu}(\text{II})$ - cys	H^+ - $\text{Cu}(\text{II})$ - his
$[\text{CuL}]^+$	---	---	---	1,10(4)
$[\text{Cu}(\text{OH})_2\text{L}]^-$	---	---	---	-11,45(6)
$[\text{Cu}(\text{OH})\text{L}]$	---	---	---	-3,70(4)
$[\text{CuL}_2]$	---	---	---	1,18(4)
$[\text{Cu}(\text{OH})\text{L}_2]^-$	---	---	---	-5,01(6)
$[\text{H}_2\text{CuL}]^{2+}$	1,5(3)	2,37(5)	1,92(2)	---
$[\text{HCuL}]^-$	-0,65(4)	-0,37(2)	-0,86(3)	---
$[\text{CuL}]$	-4,56(3)	-4,43(2)	-8,26(7)	---
$[\text{Cu}(\text{OH})\text{L}]^-$	-11,75(6)	-11,18(4)	---	---
$[\text{Cu}(\text{OH})_2\text{L}]^{2-}$	---	-21,76(7)	---	---
$[\text{CuHL}_2]^-$	-5,80(7)	-6,35(9)	---	---
$[\text{CuL}_2]^{2-}$	-10,67(5)	-11,30(4)	---	---
H_2CuL_2	-2,6(4)	---	---	---

De la tabla anterior se deduce una semejanza de la especiación y sus correspondientes constantes de formación, entre los sistemas H^+ -Cu(II)-ácido aspártico y el H^+ -Cu(II)-ácido glutámico. Para el caso de la cisteína, solo se encontraron tres especies, quizás deba atribuirse a la menor capacidad coordinante del ligando cisteína en relación a los ácidos aspártico y glutámico, influenciado probablemente al grupo $-SH$ presente en este aminoácido. Para el caso de la histidina, se comporta como un ligando completamente diferente a los sistemas estudiados.

Los valores de las constantes de formación todos los sistemas estudiados, infieren que estos complejos no son tan fuertes, para todos los casos siempre se observó un exceso de Cu(II) libre (ver diagramas de distribución de especies), independiente del aumento de la concentración del ligando en relación a la concentración de cobre.

6. CONCLUSIONES

1. Se lograron determinar los tres valores de constantes de acidez (pK_a) para los ligandos ácido aspártico { H_3L^+ ($pK_{a1}=2,29(1)$); H_2L ($pK_{a2}=3,89(2)$); HL^- ($pK_{a3}=9,50(4)$) }, ácido glutámico { H_3L^+ ($pK_{a1}=2,35(2)$); H_2L ($pK_{a2}=4,23(2)$); HL^- ($pK_{a3}=9,53(3)$) }, histidina { H_3L^{2+} ($pK_{a1}=2,06(2)$); H_2L^+ ($pK_{a2}=6,25(3)$); HL ($pK_{a3}=9,06(4)$) }, y cisteína { H_3L^+ ($pK_{a1}=2,13(5)$); H_2L ($pK_{a2}=8,42(6)$); HL^- ($pK_{a3}=10,74(7)$) }, empleando medidas de $emf(H)$ en KNO_3 1.0 M a 25 °C.
2. En el estudio de los sistemas H^+ -Cu(II)-ácido aspártico, H^+ -Cu(II)-ácido glutámico, H^+ -Cu(II)-cisteína y H^+ -Cu(II)-ácido histidina, se pudieron determinar las constantes de formación ($\log \beta_{pqr}$) de los complejos de Cu(II) con los correspondientes aminoácidos, empleando medidas de $emf(H)$ en KNO_3 1.0 M a 25 °C.
3. Para el sistema H^+ -Cu(II)-ácido aspártico el modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales incluye a las especies $[CuH_2L]^{2+}$ ($\log \beta_{pqr}=1,5(3)$), $[CuHL]^-$ ($\log \beta_{pqr}=-0,65(4)$), CuL ($\log \beta_{pqr}=-4,56(3)$), $[Cu(OH)L]^-$ ($\log \beta_{pqr}=-11,75(6)$), $[CuH_2L_2]$ ($\log \beta_{pqr}=-2,6(4)$), $[CuHL_2]^-$ ($\log \beta_{pqr}=-5,80(7)$) y $[CuL_2]^{2-}$ ($\log \beta_{pqr}=-10,67(5)$).
4. Para el sistema H^+ -Cu(II)-ácido glutámico el modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales incluye a las especies $[CuH_2L]^{2+}$ ($\log \beta_{pqr}=2,37(5)$), $[CuHL]^-$ ($\log \beta_{pqr}=-0,37(2)$), CuL ($\log \beta_{pqr}=-4,43(2)$), $[Cu(OH)L]^-$ ($\log \beta_{pqr}=-11,18(4)$), $[Cu(OH)_2L]^{2-}$ ($\log \beta_{pqr}=-21,76(7)$), $[CuHL_2]^-$ ($\log \beta_{pqr}=-6,35(9)$) y $[CuL_2]^{2-}$ ($\log \beta_{pqr}=-11,30(4)$).
5. Para el sistema H^+ -Cu(II)-histidina el modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales incluye a las especies $[CuL]^+$ ($\log \beta_{pqr}=1,10(4)$), $Cu(OH)L$ (\log

$\beta_{\text{pqr}}=-3,74(4)$), $[\text{Cu}(\text{OH})_2\text{L}]^-$ ($\log \beta_{\text{pqr}}=-11,45(6)$), CuL_2 ($\log \beta_{\text{pqr}}=1,18(4)$) y $[\text{Cu}(\text{OH})\text{L}_2]^-$ ($\log \beta_{\text{pqr}}=-5,01(6)$).

6. Para el sistema H^+ -Cu(II)-cisteína el modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales incluye a las especies $[\text{CuH}_2\text{L}]^{2+}$ ($\log \beta_{\text{pqr}}=1,9(2)$), $[\text{CuHL}]^-$ ($\log \beta_{\text{pqr}}=-0,86(3)$) y CuL ($\log \beta_{\text{pqr}}=-8,26(7)$).

7. Los resultados de este trabajo muestran que los ligandos ácido aspártico, ácido glutámico y cisteína, muestran un comportamiento ligante muy similar, mientras que la histidina se comporta como un ligando diferente.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. P. F. Miller, Coordination Complex. VDM publishing House Ltd., (2009).
2. G. Rayner-Canham, Química Inorgánica Descriptiva. Segunda Edición, Editorial Pearson Educación., México (2000).
3. Equilibrios de formación de Complejos. (Página consultada 15 Oct. 2011).
<http://www.uclm.es/profesorado/.../QG-07-complejos/complejos%20teoria.pdf>
4. F. Cotton y G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry. Tercera Edición, IntersciencePublishers., USA.
5. J. E. Huheey, Química Inorgánica: Principios de estructura y reactividad. Segunda Edición, Harla S.A. de C.V., México (1981).
6. F. Rossotti y H. Rossoti, The Determination of Stability Constants. Mac Graw Hill., Londres (1961).
7. American National Standards Institute (ANSI). Norma ASTM E1004-02 (Página consultada Nov. 2011). <http://webstore.ansi.org>
8. L. Orgel, Introducción a la Química de los Metales de Transición. Editorial Reverté, S.A., España (2003).
9. J. Emsley, Nature's Building Blocks. (página consultada 25 Oct. 2011).
<http://www.lenntech.es/periodica/elementos/cu.htm>

10. Agency for Toxic Substances & Disease Registry. (Página consultada Nov. 2011).
http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts132.html
11. R.N. Sylva and R.M. Davidson, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, 232 (1979).
12. C. Rigano, A. De Robertis and S. Sammartano, *Transition Met. Chem.* 10, 4 (1985).
13. H. Ohtaki and T. Kawai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 1735 (1972).
14. C.W. Childs, *Inorg. Chem.*, 9, 2465, (1970).
15. A.J. Paulson and D.R. Kester, *Journal of Solution Chemistry*, vol. 9, N°. 4, (1980).
16. H. Kakihana, T. Amaya, and M. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 3155 (1970).
17. F. Achenza, *Ann. Chim. (Italy)*, 48, 565 (1958).
18. G. Arena, R. Cali, E. Rizzarelli and S. Sammartano, *Thermochim. Acta*, 16, 315 (1976).
19. E. Berecki-Biedermann, *Arkiv. Kemi*, 9, 175 (1956).
20. R. Morrison. Química Orgánica. Quinta edición. Editorial Pearson, México (1998).
21. L. G. Wade, JR. Química Orgánica, Quinta Edición, Editorial Pearson Educación, S. A., Madrid (2004).

22. A. Martell, S. Chaberek, R. Courtney et al, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 3036 (1957).
23. D. Perrin, *J. Chem. Soc.*, 3120, 3125 (1958).
24. G. Rao, R. Subrahmanya, *Proc. Indian Acad. Sci.*, 60, 165, 185 (1964).
25. J. Ambrose, A. Covington, H. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.*, 65, 1897 (1969).
26. S. Ahrland, E. Avsar, *Acta Chem. Scand.*, A30,15 (1978).
27. P. Amico, R. Bonomo, R. Cali, *Inorg. Chem.*, 28, 3555 (1979).
28. V. Poddymov, A. Ustinova, *Zhur. Neorg. Khim.*, 22, 1617 (877) (1977).
29. G. Heijne, W. van der Linden, *Talanta*, 22, 923 (1975).
30. J. Ambrose, A. Covington, H. Thirsk, *Trans. Faraday Soc.*, 65, 1897 (1971).
31. S. Aditya, S. Mukherjee, *J. Electrochem. Soc., Jpn.*, 34, 203 (1968).
32. J. Ritsma, G. Wieggers, F. Jellinek, *Rec. Trav., Chim.*, 84, 1577 (1965).
33. J. Aveston, E. Anacker, J. Johnson, *Inorg. Chem.*, 3, 735 (1963).
34. F. Achenza, *Ann. Chim.(Italy)*, 48, 565(1950).
35. Ritthausen, H. Chemische Notice: I. UeberdieZusammensetzung des Pflansenleins, II. Reactionen des Pflansenleins, III.ZurDarstellung des Pflansenleins, *J. Prakt.Chem*(1866).

36. J. Ortega. *Estudio de formación de complejos ternarios de níquel (II) con ácido dipicolínico y los aminoácidos: ácido aspártico, ácido glutámico, histidina y cisteína mediante medidas de emf(H) en NaCl 1,0 M a 25 °C.* TEG, Fac. de Ciencias, UCV (2011).
37. A. Arnold, A. Canty, *Can. J. Chem.*, 61, 1428 (1983).
38. J. van Aartsen, *dissertation, Technische Hogeschool, Delft* (1964).
39. N. Li, R. Manning, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 5225 (1955).
40. J. Lema, *Estudio de la formación de los complejos de níquel(II) con los aminoácidos: ácido aspártico, ácido glutámico, histidina y cisteína mediante medidas de emf(H) en NaCl 1,0 M a 25 °C.* TEG, Fac. Ciencias, UCV (2011).
41. A. Z. Kossel. *Ueber die basischen Stoffe den Zellkerns. Physiol. Chem.*, 22, 176 (1896).
42. S. Hedin, *Uebereinneues Spaltungsproduct des Hornsubstanzen. Z. Physiol. Chem.*, 22, 176 (1896).
43. J. Findlow, J. Duffield, D. Williams, *Chem. Speciation Bioavail.*, 2, 3 (1990).
44. F. Carey, *Química Orgánica*, sexta Edición. Editorial McGraw-Hill, México (2006).
45. M. Kubiak, A. Duda, M. Ganadu, H. Kozłowski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1905 (1996).
46. K. Adam, M. Antolovich, D. Baldwin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1869 (1994).
47. L. Armijo, V. Arancibia, *Anal. Chim. Acta*, 298, 91 (1993).
48. A. Lu, L. Pettit, *Chem. J. Chin. Univ.*, 322-324 (1992).
49. P. Daniele, G. Ostacoli, *Ann. Chim. (Rome)*, 66, 387 (1976).

50. L. Pettit, J. Swash, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 588 (1976).
51. R. Martin, M. Blanc, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1866 (1969).
52. J. Ritsma, J. van Grampel, F. Jellinek, *Rec. Trav., Chim.*, 88, 411 (1969).
53. E. Raju, H. Mathur, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31, 425 (1969).
54. G. Brokes, L. Pettit; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1918(1977).
55. T. Sakurai, O. Yamauchi, A. Nakahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, 3203(1978).
56. R. Claridge, J. Kilpatrick, *Australian. J. Chem.*, 33, 2757(1980).
57. P. Daniele, P. Amico, G. Ostacoli, *Ann. Chim. (Rome)*, 74, 105(1984).
58. Y-C Liang, A. Olin, *Acta Chem. Scand.*, A38, 247(1984).
59. E. Bottari, M. Festa, R. Jasionowska, *Polyhedron*, 8, 1019 (1989).
60. M. Kubiak, A. Duda, M. Ganadu, H. Kozlowski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1905(1996).
61. R. Corradini, A. Dossena, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 10267 (1994).
62. G. Biedermann y L. G. Sillén, *ArkivKemi*, 5,425 (1953).
63. F. Basolo, R. Johnson, *Química de los compuestos de coordinación*. Editorial Reverté, S.A., (1976).
64. L.G. Sillén, O. Warquist, *Arkiv. Kemi*, 31, 315 (1962).
65. L.G. Sillén, O. Warquist, *Arkiv. Kemi*, 31, 315 (1962).
66. G. Gran. *Analyst* 77, p 661. (1952).

67. V. G. Shtyrlin, Y. I. Zyavkina, E. M. Gilyazetdinov, M.S. Bukharov, A. A. Krutikov, R. R. Garipov, A. S. Mukhtarov and A. V. Zakharov. Dalton Trans., 41, 1216 (2012).