

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



**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS TERNARIOS DE NÍQUEL(II)-
8-HIDROXIQUINOLINA Y LOS AMINOÁCIDOS CISTEÍNA, HISTIDINA, ÁCIDO
ASPÁRTICO Y ÁCIDO GLUTÁMICO.**

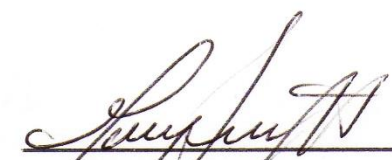
Trabajo Especial de Grado presentado ante
la Ilustre Universidad Central de Venezuela,
por el Br. Andrés Ricardo Urdaneta Medina,
para optar al título de Licenciado en Química.

Caracas, octubre de 2017

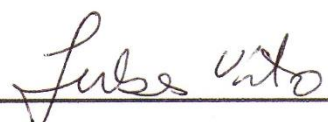
Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela (UCV), como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado

**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS TERNARIOS DE NÍQUEL(II)-
8-HIDROXIQUINOLINA Y LOS AMINOÁCIDOS CISTEÍNA, HISTIDINA, ÁCIDO
ASPÁRTICO Y ÁCIDO GLUTÁMICO**

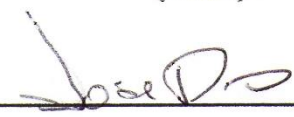
Presentado por el Br. Andrés Ricardo Urdaneta Medina, C.I. 23.625.548, certificamos que éste trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento vigente de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.




Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)



Dr. Vito Lubes
(Tutor)



Dr. José Daniel Martínez
(Jurado)



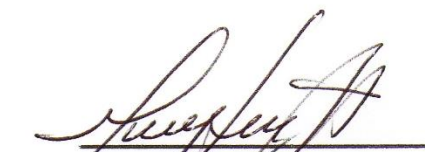
Dr. Yoñar Hernández
(Jurado)

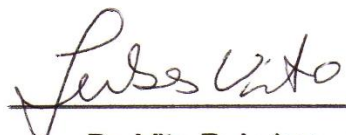
Dra. Mary Lorena Araujo, Profesora e Investigadora Titular del Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela (UCV) y Dr. Vito R. Lubes, Profesor e Investigador Asociado del Laboratorio de Equilibrios en Solución de la Universidad Simón Bolívar (USB).

Certificamos que el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS TERNARIOS DE NÍQUEL(II)-
8-HIDROXIQUINOLINA Y LOS AMINOÁCIDOS CISTEÍNA, HISTIDINA, ÁCIDO
ASPÁRTICO Y ÁCIDO GLUTÁMICO**

Presentado por el Br. Andrés Ricardo Urdaneta Medina, C.I. 23.625.548; para aspirar al Título de Licenciado en Química, ha sido realizado en los laboratorios del Centro de Equilibrios en Solución (CES) UCV y Centro de Equilibrios en Solución (CES) USB bajo nuestra dirección durante el año 2017 y con esta fecha autorizamos su presentación.


Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)


Dr. Vito R. Lubes
(Tutor)

Agradecimientos

En diversas y variadas ocasiones de la vida –dones y gracias enmarcados en el ámbito de todas las dimensiones del desarrollo humano-, la experiencia de aquellos elementos que van consolidando la formación personal merece la oportunidad de ser agradecidos. En la ocasión de presentar este trabajo ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela en miras de obtener la Licenciatura en Química, tal verdad motiva en mí el ejercicio de manifestar en estas breves líneas mi agradecimiento:

Primeramente, a Dios, Único Supremo Autor y Señor de la vida y de todas las cosas, por quién todo es posible, que en concordancia a su divina voluntad me ha permitido experimentar las benevolencias de mis logros, éxitos y fracasos, siendo estos –desde un enfoque que considera siempre la mano sagrada de Dios- los elementos que han forjado mi desarrollo humano.

A mi familia nuclear, constituida por mis padres Carmen Victoria y Orlando José –quienes de forma notable y protagónica han dado ligereza al enorme esfuerzo que representa la vida universitaria- y mis hermanos Adriana y Abraham –quienes han compartido conmigo la complacencia de haber vivido la oportunidad de formar parte de la “Casa que vence las sombras”.

A las instituciones varias que –a lo largo de mi vida- han formado parte de mi desarrollo académico, de forma particular a la Ilustre Universidad Central de Venezuela, institución académica que representa el solemne orgullo y ejemplo educativo que debe seguir nuestra nación en miras del desarrollo productivo, tecnológico y –sobre todo- científico.

A la Prof. Mary Lorena Araujo, quién ha llevado seguimiento de mi desarrollo profesional desde hace varios años transcurridos y –en forma particular- de esta investigación en su labor de tutora; y al Prof. Vito Lubes, quien representa a la Universidad Simón Bolívar y ha dado lo mejor de su colaboración en el desarrollo de este trabajo.

Con un particular cariño, a mis buenos amigos que han dado un afectuoso agrado a mi vida, a saber: Custodiana Colmenárez, Iván Urbina, Victoria García, Christian Medina, Teresa Sanguino, Giampaolo Gnech, Luis Carlos Ordaz, Freddy Guanipa, Carlos López Gavidia, Enderson Mujica, César Castillo, Pedro Camacaro, Génesis Badell, y todos aquellos que, aunque merecen ser mencionados, no se nombrarán en miras de evitar el alargamiento de esta lista.

En general: gracias a Dios, gracias a la vida, gracias a todos.

El Autor.

RESUMEN

Fueron estudiados los sistemas H^+ -8-hidroxiquinolina, H^+ -ácido aspártico, H^+ -ácido glutámico, H^+ -cisteína y H^+ -histidina mediante medidas de $fem(H)$ en medio iónico NaCl 1,0 M a 25°C. Del mismo modo, se estudiaron los sistemas ternarios H^+ -Ni(II)-8-HQ-ácido aspártico, H^+ -Ni(II)-8-HQ-ácido glutámico, H^+ -Ni(II)-8-HQ-cisteína y H^+ -Ni(II)-8-HQ-histidina, mediante medidas de $fem(H)$ en NaCl 1,0 M a 25°C. Los resultados de los valores de las constantes de acidez en términos de pK_a han sido reportados en este trabajo (**tabla A**). Las especies en solución y sus respectivas constantes de formación relacionadas con estos sistemas fueron determinadas en el estudio (**tabla B**).

Tabla A. Valores obtenidos de pK_a de 8-hidroxiquinolina, ácido aspártico, ácido glutámico, cisteína e histidina, en NaCl 1,0 M a 25°C, mediante $fem(H)$.

Ligando	Reacción	pK_a	
8-hidroxiquinolina (HC)	$HC + H^+ \rightleftharpoons H_2C^+$	pK_{a1}	5,85(5)
	$HC \rightleftharpoons C^- + H^+$	pK_{a2}	9,67(5)
	Dispersión (σ)	0,052	
Ácido aspártico (H₂L)	$H_3L^+ \rightleftharpoons H_2L + H^+$	pK_{a1}	1,65(5)
	$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	pK_{a2}	3,60(3)
	$HL^- \rightleftharpoons L^{2-} + H^+$	pK_{a3}	9,28(4)
	Dispersión (σ)	0,042	
Ácido glutámico (H₂L)	$H_3L^+ \rightleftharpoons H_2L + H^+$	pK_{a1}	2,20(3)
	$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	pK_{a2}	4,17(2)
	$HL^- \rightleftharpoons L^{2-} + H^+$	pK_{a3}	9,16(3)
	Dispersión (σ)	0,033	
Cisteína (H₂L)	$H_3L^+ \rightleftharpoons H_2L + H^+$	pK_{a1}	1,88(2)
	$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	pK_{a2}	8,01(1)
	$HL^- \rightleftharpoons L^{2-} + H^+$	pK_{a3}	9,97(2)
	Dispersión (σ)	0,022	
Histidina (HL)	$H_3L^{2+} \rightleftharpoons H_2L^+ + H^+$	pK_{a1}	2,29(4)
	$H_2L^+ \rightleftharpoons HL + H^+$	pK_{a2}	6,32(2)
	$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	pK_{a3}	9,03(3)
	Dispersión (σ)	0,035	

Tabla B. Constantes de formación de los complejos formados en los sistemas Ni(II)- 8-hidroxiquinolina-ligando L (L =ácido aspártico, ácido glutámico, cisteína e histidina), en NaCl 1,0 M a 25°C, mediante *fem*(H).

Complejo ternario	$\log \beta_{pqrs}$ Ácido aspártico	$\log \beta_{pqrs}$ Ácido glutámico	$\log \beta_{pqrs}$ Cisteína	$\log \beta_{pqrs}$ Histidina
$[\text{Ni}(\text{C})\text{H}_2\text{L}]^+$	11,16(2)	11,45(2)	7,4(3)	–
$\text{Ni}(\text{C})\text{HL}$	7,40(4)	7,93(3)	6,34(2)	–
$[\text{Ni}(\text{C})\text{L}]^-$	2,9(1)	3,52(6)	1,98(9)	–
$[\text{Ni}(\text{C})\text{L}(\text{OH})]^{2-}$	-1,14(9)	-0,25(3)	-1,90(3)	–
$[\text{Ni}(\text{L})\text{H}_2\text{L}]^{2+}$	–	–	–	17,76(2)
$[\text{Ni}(\text{C})\text{HL}]^+$	–	–	–	13,24(9)
$\text{Ni}(\text{C})\text{L}$	–	–	–	9,42(5)
$[\text{Ni}(\text{C})\text{L}(\text{OH})]^-$	–	–	–	5,28(6)
Dispersión $\sigma(\text{Z}_B)$	0,049	0,035	0,054	0,037

Palabras Clave: Equilibrios en solución, complejos ternarios, especiación, níquel(II), estudios potenciométricos, constantes de formación, 8-hidroxiquinolina, aminoácido, ácido aspártico, ácido glutámico, cisteína, histidina, LETAGROP.

INDICE

Agradecimientos	III
RESUMEN	V
SIMBOLOS	3
1 INTRODUCCIÓN.....	4
1.1 Generalidades del níquel	4
1.2 Química del Ni(II)	6
1.3 Química de los ligandos	10
1.3.1 8-Hidroxiquinolina	10
1.3.2 Aminoácidos	13
1.4 Complejos de Ni(II)	20
1.4.1 Complejos de Ni(II) con 8-hidroxiquinolina y derivados.....	20
1.4.2 Complejos de Ni(II) con ácido aspártico.....	21
1.4.3 Complejos de Ni(II) con ácido glutámico.....	22
1.4.4 Complejos de Ni(II) con cisteína	23
1.4.5 Complejos de Ni(II) con histidina	23
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	25
2.1 Ley de acción de masas, escala de actividades y constantes de formación.....	25
3 OBJETIVOS	28
3.1 Objetivo general	28
3.2 Objetivos específicos	28
4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	29
4.1 Reactivos, disoluciones e instrumentos de medida	29
4.1.1 Reactivos	29
4.1.2 Disoluciones	29
4.1.3 Instrumentos de medida	30
4.2 Medidas de $fem(H)$	31
4.3 Procedimiento de medida.....	32

4.4	Análisis de datos	33
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
5.1	Determinación de los parámetros E_0 y J	35
5.2	Estudio de los sistemas H^+ -8-HQ, H^+ -Asp, H^+ -Glu, H^+ -Cys y H^+ -His	36
5.2.1	Sistema H^+ -8-HQ	37
5.2.2	Sistema H^+ -Asp	39
5.2.3	Sistema H^+ -Glu	42
5.2.4	Sistema H^+ -Cys	45
5.2.5	Sistema H^+ -His	48
5.3	Sistemas H^+ -Ni(II)-8-HQ-Asp, H^+ -Ni(II)-8-HQ-Glu, H^+ -Ni(II)-8-HQ-Cys y H^+ -Ni(II)-8-HQ-His	52
6	CONCLUSIONES	66
7	BIBLIOGRAFÍA	68
8	ANEXOS	75

SIMBOLOS

H, B, C, L	Concentraciones totales (analíticas) de H ⁺ , Ni(II), ligando principal (8-HQ), ligando secundario (Asp, Glu, Cys, His)
h, b, c, l	Concentraciones en equilibrio de H ⁺ , metal, ligando principal (8-HQ), ligando secundario (Asp, Glu, Cys, His)
β_{pqrs}	Constante de estabilidad del complejo $H_p(Ni)_q(HiC)_r(HjL)_s^{p+q+r+s}$, brevemente (p, q, r, s)
$fem(H)$	Fuerzas electromotrices (EV)
E	Potencial (mV), pila
E _o	Potencial estándar (mV), pila
EV	Electrodo de vidrio
{H}	Disolución <i>madre</i> de ácido fuerte (Na, H)Cl 0,1 M
j	Parámetro relacionado con el potencial de difusión en la unión líquida
M	mol/L (concentración molar)
mM	milimol/L (concentración milimolar)
ns, np	n ^o de experimentos, n ^o de puntos en un experimento
nk	n ^o de complejos
pH	-log h
pK _a	Constante de disociación ácido-base
{OH}	Disolución <i>madre</i> de base fuerte Na(Cl, OH) 0,1 M
REF// S /	Pila
EV	
REF	Semipila de referencia, pila
σ	Dispersión = $\sqrt{U/(ns \cdot np - nk)}$
S	Disolución problema en la celda de reacción, pila
T	Disolución <i>titulante</i>
U	Suma de mínimos cuadrados
Z _B , Z _c	N ^o medio de H ⁺ disociados por mol de metal y ligando respectivamente

1 INTRODUCCIÓN

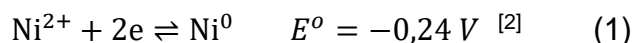
La importancia de los conocimientos científicos que constituyen el campo de estudio de los equilibrios en solución aporta una significativa contribución a la química, y de forma particular a la química inorgánica y de coordinación. A tanto, considera conocimientos que –además de enriquecer la química general- representan aportes de gran utilidad en diferentes ámbitos científicos debido a las múltiples aplicaciones que proveen y el apoyo que ofrecen al conocimiento de las otras áreas científicas. En ese sentido, el estudio de los equilibrios en solución de sistemas que permiten evidenciar especies químicas con presuntas propiedades biológicas y utilidades biomédicas resulta de particular provecho en el avance científico orientado a dar continuidad a la búsqueda de beneficios en estos ámbitos.

1.1 Generalidades del níquel

El níquel es un elemento químico de símbolo atómico Ni y número atómico 28, ubicado en el período 4 y grupo 10 de la tabla periódica. Su configuración electrónica es $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$. ^[1] Los estados de oxidación del níquel son -1, 0, +1, +2, +3, +4. ^[2] Fue descubierto por el químico sueco Axel Fredrik Cronstedt en 1751. ^[3]

El níquel se encuentra en la naturaleza mayormente en combinación con arsénico, antimonio y azufre en diversas formas minerales. La forma elemental de este elemento se encuentra en las regiones del centro de la tierra y en aleaciones con hierro en muchos meteoros. El níquel es un metal blanco-plateado con altas conductividades eléctrica y térmica; su punto de fusión es 1452°C, es maleable, dúctil y su forma compacta es bastante resistente a la acción del aire o del agua a temperaturas ordinarias. Sin embargo, el metal finamente dividido es reactivo ante el aire, por lo que en ciertas condiciones puede ser pirofórico. Éste elemento manifiesta ferromagnetismo.

El níquel se disuelve con facilidad en ácidos inorgánicos exceptuando el ácido nítrico y es moderadamente electropositivo (1) [2].



En la **Tabla 1** se muestran algunas propiedades del níquel.

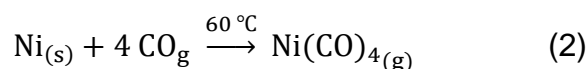
Tabla 1. Propiedades del níquel.

Peso atómico	58,6924 ^(a)
Electronegatividad	1,88 ^(b)
Energía de ionización	736,7 kJ/mol ^(b)
Afinidad electrónica	111,5 kJ/mol ^(b)

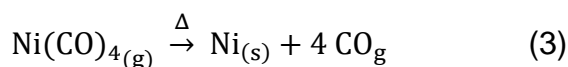
Referencias: ^(a) [1], ^(b) [4].

Aunque la mayor parte del níquel se utiliza en la fabricación de acero inoxidable, también se encuentra numerosas aplicaciones aleado con otros metales como la alpaca (60% Cu, 20% Ni, 20% Zn) y el constantán (60% Cu, 40% Ni). El níquel se usa también para recubrir galvánicamente otros metales. [5] Casi todos los complejos de níquel tienen una geometría octaédrica, pero se conocen algunos complejos tetraédricos y cuadrados. [6]

La obtención de níquel a partir del óxido de níquel (II) puede obtenerse mediante la fundición de este compuesto, dando lugar un material impuro. Existen otros métodos para extraer el níquel de otros metales. En procesos electrolíticos en los que se forman ánodos de níquel impuro utilizando soluciones de sulfato y cloruro de níquel, se deposita níquel 99,9% puro en el cátodo. Por otra parte, el níquel puede extraerse de otros metales mediante el proceso Mond, en el que el níquel metálico reacciona a 60°C con monóxido de carbono formando tetracarbonilo de níquel, un gas incoloro (2) [6].



Este compuesto tóxico se extrae por tuberías y se calienta a 200°C, desplazando el equilibrio de la reacción de formación en dirección opuesta y depositándose así níquel metálico con pureza de 99,95% (3) [6].



1.2 Química del Ni(II)

En el estado de oxidación +2 el níquel forma una serie amplia de compuestos, y es el único relevante en el estudio de la química del níquel en soluciones acuosas. [2]

El óxido de níquel (II) es un sólido verde que se forma al calentar el hidróxido, el carbonato, el oxalato o el nitrato de níquel (II). Es insoluble en agua pero disuelve con facilidad en ácidos. El hidróxido de níquel (II), Ni(OH)₂, puede obtenerse a partir de soluciones acuosas de sales de níquel (II) mediante la precipitación ocurrida al añadir hidróxidos de metales alcalinos, observándose la formación de gel verde que cristaliza. Este compuesto se disuelve con facilidad en ácido, y debido a la tendencia de formación de complejos de níquel (II) con ligandos amino también es soluble en soluciones acuosas de amoníaco. El sulfuro de níquel (II), NiS, es un sólido negro que se observa precipitar al añadir iones sulfuro en soluciones acuosas de níquel (II). Éste compuesto es soluble en ácido, pero su exposición al aire le vuelve insoluble debido a la oxidación que da lugar a Ni(OH)S. Los cuatro haluros de níquel se han obtenido en su forma anhidra y son solubles en agua; y a excepción del fluoruro de níquel, los tres haluros restantes son obtenibles mediante la reacción directa de los elementos. A partir de las soluciones acuosas estos compuestos pueden ser cristalizados en sus formas hexahidratadas exceptuando el fluoruro, del que se obtiene la forma trihidratada. Al añadir iones cianuro en soluciones acuosas de níquel (II) precipita el cianuro de níquel (II), Ni(CN)₂, en su forma hidratada verde, de la que puede obtenerse la forma anhidra amarilla-marrón al calentar a 180-200°C. Este compuesto puede redisolverse con

facilidad en un exceso de cianuro formándose el anión $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, del que se obtienen muchas sales hidratadas de este ión, por ejemplo, $\text{Na}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ que se cristaliza a partir de tal solución. En concentraciones altas de cianuro también tiene lugar la formación de $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, que da coloración roja. ^[2]

El ion níquel (II) forma un gran número de complejos en los que son notables los números de coordinación 4, 5 y 6 y las principales estructuras: octaedros, bipirámides trigonales, pirámides cuadradas, tetraedros y cuadrados. A menudo los complejos de níquel (II) están involucrados en equilibrios complejos que dependen de la temperatura y en algunos casos de la concentración. ^[2]

El mayor número de coordinación posible del níquel (II) es 6. Una cantidad considerable de ligandos neutros, en especial aminas, sustituyen las moléculas de agua en el ion octaédrico $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ formando así complejos como *trans*- $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{SO}_4$, etc, que manifiestan coloraciones azules o púrpura muy diferentes al color verde brillante característico del ion $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Los complejos octaédricos de níquel (II) manifiestan un comportamiento magnético simple característico de la posesión de dos electrones desapareados. ^[2]

Un número considerable de complejos de níquel (II) de número de coordinación 5 son conocidos, con geometrías de bipirámide trigonal y pirámide de base cuadrada. Muchos complejos de forma bipirámide trigonal son del tipo descrito en la **Figura 1**, coordinados a un ligando tetradentado en forma de trípode, donde el átomo X es comúnmente nitrógeno, fósforo o arsénico, y los átomos Y son nitrógeno, fósforo, arsénico, azufre o selenio. Algunos de estos ligandos trípode son $\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, $\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$, $\text{P}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)_3$, y los ligandos Z son generalmente halógenos. Otros complejos pentacoordinados de níquel (II) no contienen ligandos trípode, por ejemplo, $\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{PR}_3)_3$. ^[2]

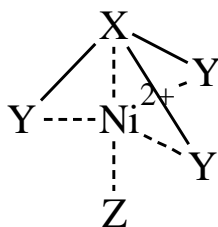


Figura 1. Complejo pentacoordinado de níquel (II). [2]

Algunos complejos pentacoordinados de níquel (II) con geometría de pirámide de base cuadrada conocidos son $[\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{MeAsO})_4(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4$, $\text{NiBr}_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ y $\text{Ni}(\text{CN})_5^{3-}$, habiéndose encontrado la existencia de este último con la geometría de bipirámide trigonal. [2]

Se conocen algunos complejos tetraédricos de níquel (II) que en general son de los tipos NiX_4^{2-} , NiX_3L^- , NiX_2L_2 y $\text{Ni}(\text{L-L})_2$, siendo X ligandos halógenos, L ligandos neutros como fosfinas, óxidos de fosfina o arsina, y L-L ligandos bidentados tales como los descritos en la **Figura 2**. Estos ligandos poseen sustituyentes lo suficientemente voluminosos, que impiden estéricamente la posibilidad de una configuración plana. [2]

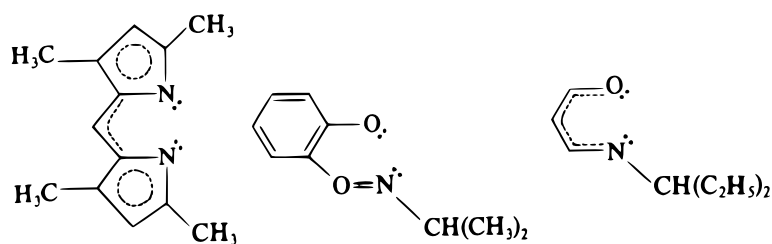


Figura 2. Ligandos bidentados L-L de algunos complejos tetraédricos de níquel (II). [2]

La gran mayoría de los complejos tetracoordinados de níquel (II) manifiestan una estructura plana, como consecuencia de la configuración d^8 ya que de esta forma es posible la vacancia del orbital $d_{x^2-y^2}$ alto en energía, que en el caso de los complejos

tetraédricos es inevitablemente ocupado por electrones. Los complejos de tetracoordinados de níquel (II) son diamagnéticos y con frecuencia manifiestan coloraciones rojas, amarillas o marrones debido a la presencia de una banda de absorción de intensidad media en el rango de longitudes de onda comprendido entre 450nm y 600nm. Algunos ejemplos de complejos de níquel (II) de geometría plana son el ion tetracianoniquelato ($\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$) de coloración amarilla y el bis-dimetilgloximato de níquel (II) de coloración roja. [2]

En soluciones acuosas, el níquel (II) se hidroliza formando hidroxocomplejos. En la **Tabla 2** se muestran las constantes de formación de algunas especies de hidroxocomplejos de níquel (II) existentes en solución acuosas a condiciones específicas.

Tabla 2. Constantes de formación de hidroxocomplejos de níquel (II) en diferentes condiciones.

Condiciones	$[\text{NiOH}]^+$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$[\text{Ni}(\text{OH})_3]^-$	$[\text{Ni}_2\text{OH}]^{3+}$	$[\text{Ni}_4(\text{OH})_4]^{4+}$
1,5 M KNO_3 / 20°C	-10,18 ^a	-	-	-	-
3,00 M NaClO_4 / 25 °C	-10 ^b	-	-	-	-
3,00 M NaCl / 25 °C	<-10,5 ^c	-	-	-	-
25 °C (solubilidad)	-	-17,19 ^d	-4,22 ^d	-	-
1,0 M NaCl / 25°C	-9,4(1) ^e	-16,94(4) ^e	-	-	-
3,00 M NaClO_4 / 25°C	-	-	-	<-9,5 ^b	-27,37 ^b
3,00 M NaCl / 25°C	-	-	-	-9,3 ^b	-28,42 ^b
3,00 M NaCl / 25°C	-	-	-	<-10,5 ^c	-28,55 ^c
1,5 M NaClO_4 / 25°C	-	-	-	-	-27,03 ^f
3,00 M LiClO_4 / 25°C	-	-	-	-	-27,32(8) ^g
3,0 M LiClO_4 /0,1 M dioxano/25°C	-	-	-	-	-27,11(8) ^g
3,0 M LiClO_4 /0,2 M dioxano/25°C	-	-	-	-	-27,04(5) ^g
3,0 M LiClO_4 /0,5 M dioxano/25°C	-	-	-	-	-28(1) ^g
1,0 M NaCl / 25°C	-	-	-	-	-27,73(3) ^e

Referencias: (a) [7], (b) [8], (c) [9], (d) [10], (e) [11], (f) [12], (g) [13].

1.3 Química de los ligandos

1.3.1 8-Hidroxiquinolina

La 8-hidroxiquinolina es un compuesto orgánico heterocíclico caracterizado por mostrar una moderada tendencia a formar enlaces con metales. ^[14] Este compuesto es importante porque forma complejos metálicos inusualmente estables con iones metálicos tales como Mg^{2+} o Al^{3+} . También se utiliza como inhibidor de la corrosión en el cobre porque forma una capa estable de complejo de Cu^{2+} que previene la oxidación del interior. ^[15] El estilo más moderno de la síntesis de Skraup se utiliza para preparar la 8-hidroxiquinolina u “oxina”. El orto-aminofenol tiene solamente una posición libre orto al grupo amino y es muy nucleofílico, por lo que la acroleína se puede usar en ácido débil con sólo un rastro de ácido fuerte. La combinación de hierro (III) con un poco de ácido bórico es el oxidante, y el rendimiento es excelente. La reacción involucrada en esta síntesis se describe en la **Figura 3** ^[15]. La 8-hidroxiquinolina se usa en determinaciones fluorimétricas de aluminio, berilio y otros iones metálicos. ^[16]

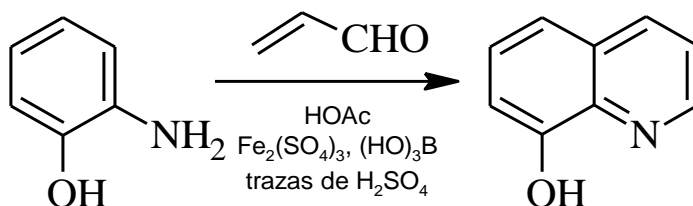


Figura 3. Reacción de síntesis de 8-hidroxiquinolina. ^[15]

La 8-hidroxiquinolina y de sus derivados son un grupo de quinolinas que poseen una amplia variedad de funciones biológicas. Este compuesto ha sido empleado en la agricultura como fungicida, y en la industria textil, del papel y de la madera ha tenido uso como conservante. Por otra parte, la 8-hidroxiquinolina y sus derivados son ligandos bidentados que al coordinarse con iones metálicos a través de los átomos de

oxígeno y nitrógeno forman complejos de coordinación quelatos. Estos átomos donadores manifiestan preferencia por los iones Cu^{2+} y Zn^{2+} además confieren buenas propiedades de reconocimiento de metales, por lo que la 8-hidroxiquinolina y sus derivados son usados considerablemente en métodos analíticos, de separación y quelación de metales. En las últimas dos décadas el estudio de la 8-hidroxiquinolinas ha crecido exponencialmente. El estudio de este compuesto se ha constituido como base en la búsqueda de nuevos fármacos con efectos biológicos como neuroprotección, anticancerígenos, anti-VIH y antimicóticos. La 8-hidroxiquinolina ha dado evidencias de propiedades fungicidas, bactericidas y antiproliferativas. ^[14] La manera de acción de este compuesto ha sido estudiada ampliamente por A. Albert, M. Gibson, S. Rubbo, A. Hampton, F. Selbie, R. Simon, R. Goldacre, y B. Balfour, que mostraron la necesidad de un metal para la actividad antibacteriana. ^{[17] [18] [19]} También la interacción con iones metálicos es crucial para el desarrollo de su actividad antiproliferativa. Tras la complejación con sales de cobre o de hierro o cobre celular, la 8-hidroxiquinolina inhibe la proliferación de células cancerígenas in vitro y el crecimiento tumoral in vivo. ^{[20] [21]}

El conocimiento de las constantes de disociación ácido-base y de las propiedades de formación de complejos con 8-hidroxiquinolina puede ser relevante a fin de obtener información sobre su mecanismo de acción como moléculas bioactivas. La interacción de 8-hidroxiquinolina con los cationes metálicos se produce en muchos procesos biológicos. ^[14]

La 8-hidroxiquinolina y sus derivados tienen por lo menos dos sitios de protonación importantes: un átomo de nitrógeno que forma parte de un anillo piridilo y un átomo de oxígeno que forma parte del grupo fenolato (**Figura 4**). Los valores de pK_{NH} y pK_{OH} de algunos derivados de la 8-hidroxiquinolina dados en la **Tabla 3** representan las constantes de disociación ácido-base del nitrógeno piridilo y el oxígeno fenólico respectivamente, y denotan la influencia de los efectos de los sustituyentes (inductivos, donadores, electronegativos). ^[14]

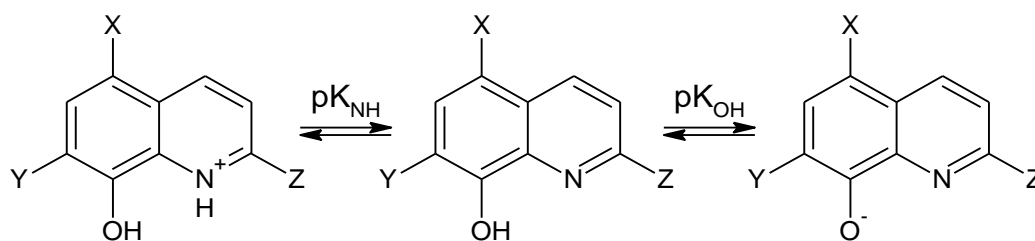


Figura 4. Equilibrios ácido-base de los derivados de la 8-hidroxiquinolina. ^[14]

Tabla 3. Constantes ácido-base de los derivados de la 8-hidroxiquinolina determinadas en diferentes condiciones. ^[14]

X	Y	Z	pK_{NH}	pK_{OH}
H	H	H	3,97 ^a	11,54 ^a
H	H	CH ₃	4,63 ^a	11,83 ^a
H	H	C ₂ H ₅	4,47 ^a	11,86 ^a
H	H	C ₃ H ₇	4,44 ^a	11,95 ^a
H	H	C ₄ H ₉	4,41 ^a	12,07 ^a
H	H	CH ₃	5,01 ^b	11,01 ^b
CH ₃	H	H	4,71 ^b	11,11 ^b
H	CH ₃	H	4,26 ^b	11,31 ^b
H	H	COOH	3,94 ^c	9,98 ^c
H	H	CH ₂ NH ₂	-	11,25 ^c
H	H	CH ₂ OH	3,43 ^c	11,27 ^c
H	H	COH	< 3 ^c	10,24 ^c
NO ₂	H	H	2,597 ^d	6,422 ^d
Cl	H	H	3,79 ^d	9,29 ^d
Cl	Cl	H	2,9 ^d	7,4 ^d
Cl	I	H	2,7 ^d	7,9 ^d
SO ₃ H	H	H	3,93 ^d	8,42 ^d
SO ₃ H	NO ₂	H	1,80 ^d	5,39 ^d
SO ₃ H	I	H	2,43 ^d	7,08 ^d

Referencias: ^(a) 25 °C, $\mu=0$ [22]; ^(b) 20 °C, 50% dioxano/agua [23]; ^(c) 25 °C, $\mu=0.1$, 50% dioxano/agua [24]; ^(d) 25 °C, $\mu=0$ [25].

1.3.2 Aminoácidos

Los aminoácidos son ácidos carboxílicos que contienen una función amina ^[26] y son los monómeros de los cuales se derivan las proteínas, que, desde un punto de vista químico, son grandes polímeros. ^[27] Los veinte aminoácidos comúnmente encontrados en las proteínas son α -aminoácidos: todos tienen un grupo carboxilo y un grupo amino, ambos unidos al mismo átomo de carbono (el carbono α). La estructura general de un aminoácido está descrita en la **Figura 5** ^[28].

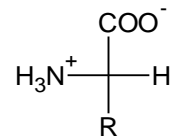


Figura 5. Estructura general de un aminoácido. ^[28]

Ésta estructura es común para todos los α -aminoácidos con excepción de la prolina que es un aminoácido cíclico. En general, los α -aminoácidos difieren unos de otros en sus cadenas laterales (grupos R), que varían en estructura, tamaño, carga y que influyen en su solubilidad en agua. Exceptuando la glicina, en todos los aminoácidos el carbono α está unido a cuatro grupos diferentes, por lo tanto, con excepción de éste aminoácido, en todos los aminoácidos el átomo de carbono α es un centro quiral, por lo que manifiestan actividad óptica. ^[28]

Los aminoácidos pueden agruparse en cinco clases principales basadas en las propiedades de sus grupos R, especialmente su polaridad, o tendencia a interactuar con el agua: 1) grupos R apolares alifáticos, que son hidrófobos (glicina, alanina, prolina, valina, leucina, isoleucina, metionina); 2) grupos R aromáticos, relativamente apolares e hidrófobos (fenilalanina, tirosina, triptófano); 3) grupos R polares sin carga, que son más hidrofílicos que los aminoácidos apolares debido a la presencia de grupos funcionales que forman puentes de hidrógeno con el agua (serina, treonina, cisteína,

asparagina, glutamina); 4) grupos R cargados positivamente (básicos), que contienen una carga neta positiva en soluciones neutras (lisina, arginina, histidina); y 5) grupos R cargados negativamente (ácidos), que contienen una carga negativa neta en soluciones neutras (ácido aspártico, ácido glutámico). [28]

Habitualmente se refiere a los aminoácidos como estructuras con un grupo amino y un grupo carboxilo, sin embargo, ciertas propiedades físicas y químicas de éstos compuestos no son coherentes con dichas estructuras: a diferencia de las aminas y ácidos carboxílicos, los aminoácidos son sólidos cristalinos no volátiles que se funden con descomposición a temperaturas relativamente elevadas; son insolubles en disolventes no polares, como éter de petróleo, benceno o éter; son apreciablemente solubles en agua; sus soluciones acuosas se comportan como soluciones de sustancias de elevado momento dipolar. Todas estas propiedades confirman la existencia de una estructura de ion dipolar. [27]

Los grupos amino y carboxilo de los aminoácidos, junto con los grupos R ionizables de algunos aminoácidos, actúan como ácidos y bases débiles. Cuando un aminoácido sin grupo R ionizable se disuelve en agua a pH neutro, se encuentra en solución en forma de ion dipolar, o zwitterión, que puede actuar como ácido o como base, por lo tanto es una sustancia anfótera. [28] En la **Figura 6** se muestran los equilibrios de un aminoácido mono amínico y mono carboxílico, en el que el zwitterión actúa como ácido (a), en el que actúa como base (b) y la representación general (c).

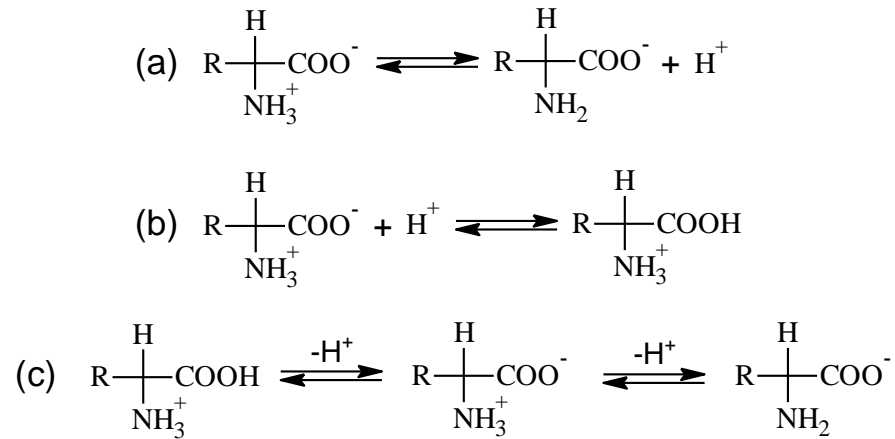


Figura 6. Equilibrios en solución acuosa de un aminoácido mono amínico y mono carboxílico. ^[28]

1.3.2.1 Ácido Aspártico

El ácido aspártico fue descubierto en 1827 por A. Plisson y E. Henry a partir del calentamiento de la asparagina con hidróxido de plomo. ^[29] Se le refiere con la abreviatura Asp. Éste aminoácido no es esencial para los seres humanos. Se produce a partir de la ornitina y la citrulina en el ciclo de la urea y se degrada generando oxalacetato en el ciclo del ácido cítrico. ^[28]

La estructura molecular del ácido aspártico se describe en la **Figura 7**.

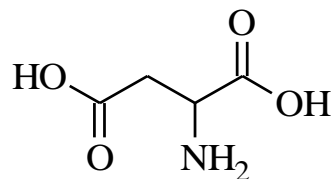


Figura 7. Estructura del ácido aspártico. ^[30]

En la **Tabla 4** se muestran los valores de pK_a experimentales del ácido aspártico reportados en las referencias (en NaCl 1,0M, 25°C).

Tabla 4. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ -ácido aspártico, obtenidos en NaCl 1,0 M a 25 °C.

pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
2,08(3) ^a	3,76(2) ^a	9,39(4) ^a
-	3,64 ^b	-
1,76(3) ^c	3,58(3) ^c	9,47(5) ^c
2,24(3) ^d	3,78(2) ^d	9,57(2) ^d

Referencias: ^(a) [31], ^(b) (no reporta error) [32], ^(c) [33], ^(d) [34].

1.3.2.2 Ácido glutámico

El ácido glutámico fue descubierto por Karl Heinrich Ritthausen en 1866 durante el tratamiento del gluten de trigo con ácido sulfúrico. ^[35] Se le refiere con la abreviatura Glu. Este aminoácido no esencial en los seres humanos tiene funciones como neurotransmisor en el organismo, y debido a las características del metabolismo del nitrógeno, desempeña un papel crítico junto a la glutamina en este proceso. No obstante, el ácido glutámico está asociado con la liberación de amoníaco en la liberación del grupo amino en las células hepáticas. La transaminación del ácido glutámico conduce a la formación de α -cetoglutarato, siendo la fuente de grupos amino de la mayor parte de los aminoácidos. En las bacterias y las bacterias y las plantas, el glutamato se produce a partir de la glutamina (dador de nitrógeno) en una reacción catalizada por la glutamato-sintasa en la que el α -cetoglutarato (intermediario del ciclo del ácido cítrico) experimenta una aminación reductora. En los animales el ácido glutámico se mantiene a niveles elevados por procesos como la transaminación del α -cetoglutarato durante el catabolismo de los aminoácidos. ^[28]

La estructura molecular del ácido glutámico se describe en la **Figura 8**.

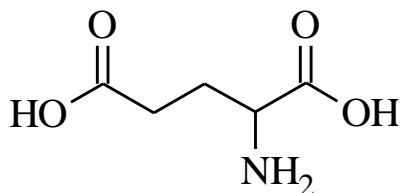


Figura 8. Estructura del ácido glutámico. ^[30]

En la **Tabla 5** se muestran los valores de pK_a experimentales del ácido glutámico reportados en las referencias (en NaCl 1,0M, 25°C).

Tabla 5. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ -ácido glutámico, obtenidos en NaCl 1,0 M a 25 °C.

pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
2,27(3) ^a	4,15(2) ^a	9,36(4) ^a
2,32(4) ^b	4,15(3) ^b	9,37(4) ^b
2,39 ^c	4,06 ^c	9,50 ^c
2,41(3) ^d	4,22(2) ^d	9,31(2) ^d

Referencias: ^(a) [31], ^(b) [36], ^(c) (no reporta error) [37], ^(d) [34].

1.3.2.3 Cisteína

La cisteína es un aminoácido que tiene un grupo sulfhidrilo, que le confiere polaridad y capacidad de establecer enlaces de hidrógeno débiles con el oxígeno o el nitrógeno. Se le refiere con la abreviatura Cys. La cisteína se oxida con facilidad formando un dímero llamado cistina, en el que dos moléculas de cisteína están unidas por un enlace covalente disulfuro (**Figura 9**). Los enlaces disulfuro juegan un papel especial en las estructuras de muchas proteínas al formar enlaces covalentes entre partes de una

molécula de proteína o entre dos cadenas polipeptídicas diferentes. ^[28] En la **Figura 10** se describe la estructura molecular de la cisteína.

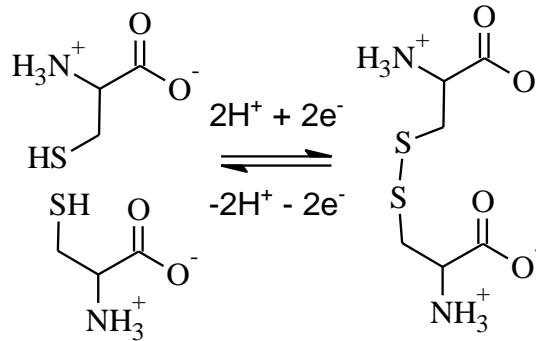


Figura 9. Formación reversible de un puente disulfuro por oxidación de dos moléculas de cisteína. ^[28]

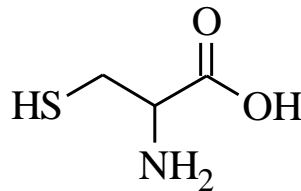


Figura 10. Estructura de la cisteína. ^[30]

La cisteína es un aminoácido condicionalmente esencial en los seres humanos: es esencial durante enfermedades asociadas a la producción del mismo o en el período de crecimiento. La degradación biológica de la cisteína conduce a la formación de piruvato. En las plantas y bacterias, la cisteína se produce a partir de la serina, utilizando el azufre del medio que es reducido a partir de los sulfatos. En los mamíferos, la cisteína se produce a partir de la metionina (que confiere el átomo de azufre) y la serina (que confiere el esqueleto carbonado). ^[28]

En la **Tabla 6** se muestran los valores de pK_a experimentales de la cisteína reportados en las referencias (en NaCl 1,0M, 25°C).

Tabla 6. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ -cisteína, obtenidos en NaCl 1,0 M a 25 °C.

pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
1,98(7) ^a	8,50(6) ^a	11,0(1) ^a
2,05(3) ^b	8,11(3) ^b	9,86(4) ^b
2,04 ^c	8,22 ^c	10,26 ^c
2,15(3) ^d	8,44(2) ^d	10,62(3) ^d

Referencias: ^(a) [31], ^(b) [36], ^(c) (no reporta errores) [38], ^(d) [34].

1.3.2.4 Histidina

La histidina fue descubierta simultáneamente por A. Kossel y por S. Hedin. Kossel le obtuvo primero por precipitación con cloruro mercuríco a partir de la solución alcalina que contenía los productos de la hidrólisis de la protamina, Hedin lo aisló del precipitado formado cuando la fracción alcalina de la proteína hidrolizada se trató con nitrato de plata y luego con amoníaco hasta que se produjo una precipitación máxima. ^[39] La histidina se le refiere con la abreviatura His. ^[28]

La histidina es un aminoácido esencial para los seres humanos. Éste contiene un grupo imidazol débilmente básico y tiene propiedades límites: es el único aminoácido cuyo grupo R posee un pK próximo a la neutralidad, por lo que a pH 7,0 pueden existir tanto la especie protonada como la especie neutra. ^[28] El anillo imidazol de la histidina es aromático en todos los valores de pH . ^[40]

La degradación de la histidina (vía α -cetoglutarato) involucra la apertura del anillo imidazol dando lugar el ácido N-formimino-glutámico, del cual se separa el grupo formimino generando ácido glutámico. ^[28] La biosíntesis de la histidina en las plantas y bacterias difiere en varios aspectos de las vías biosintéticas de otros aminoácidos e involucra la participación de tres precursores: el fosforribosil pirofosfato aporta cinco

carbonos, el anillo purínico del ATP aporta un nitrógeno y un carbono mientras que el segundo nitrógeno proviene de la glutamina. [28]

En la **Figura 11** se describe la estructura molecular de la histidina.

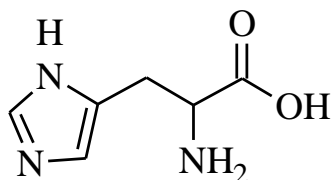


Figura 11. Estructura de la histidina. [30]

En la **Tabla 7** se muestran los valores de pK_a experimentales de la histidina reportados en las referencias (en NaCl 1,0M, 25°C).

Tabla 7. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H⁺-histidina, obtenidos en NaCl 1,0 M a 25 °C.

pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
2,21(2) ^a	6,33(1) ^a	9,08(2) ^a
2,50(5) ^b	6,26(7) ^b	9,06(7) ^b
2,50(5) ^c	6,25(3) ^c	8,85(5) ^c

Referencias: ^(a) [31], ^(b) [36], ^(c) [34].

1.4 Complejos de Ni(II)

1.4.1 Complejos de Ni(II) con 8-hidroxiquinolina y derivados

La 8-hidroxiquinolina y sus derivados forman complejos del tipo ML y ML₂ con la mayoría de los iones bivalentes de los metales de transición como Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ y Zn²⁺. Esta coordinación involucra los átomos de nitrógeno del anillo piridina y de oxígeno del grupo fenolato como donadores. [41][42] Tanto la 8-hidroxiquinolina como sus

derivados siguen la tendencia clásica de afinidad hacia la formación de complejos con iones metálicos divalentes: $Mn^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$. [43] Los valores de las constantes de estabilidad de complejos con 8-hidroxiquinolina y algunos derivados son reportados en la **Tabla 8**.

Tabla 8. Constantes de estabilidad sucesivas de complejos metálicos de 8-hidroxiquinolina y sus derivados. L: hidroxiquinolinato, K_1 y K_2 se refieren a la formación de los complejos de una etapa a la vez.

$M + L \rightleftharpoons ML + L \rightleftharpoons ML_2$												
L			M									
X	Y	Z	Mn^{2+}		Co^{2+}		Ni^{2+}		Cu^{2+}		Zn^{2+}	
			$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_1$	$\log K_2$
H	H	H	7,30 ^a	6,19 ^a	9,65 ^a	8,40 ^a	10,50 ^a	9,77 ^a	13,29 ^a	12,61 ^a	9,45 ^a	8,70 ^a
H	H	CH ₃	6,81 ^a	6,29 ^a	8,59 ^a	8,79 ^a	8,96 ^a	7,98 ^a	11,92 ^a	10,90 ^a	9,06 ^a	8,84 ^a
H	H	CH ₂ N ₂	8,32 ^a	7,52 ^a	11,7 ^a	10,8 ^a	13,42 ^a	12,7 ^a	15,9 ^a	8,0 ^a	12,31 ^a	10,8 ^a
Cl	I	H	7,1 ^b	6,3 ^b	9,4 ^b	8,5 ^b	10,3 ^b	8,9 ^b	12,5 ^b	10,9 ^b	8,5 ^b	7,6 ^b
SO ₂ H	H	H	5,67 ^c	10,72 ^c	8,11 ^c	15,06 ^c	9,02 ^c	16,77 ^c	11,92 ^c	21,87 ^c	7,54 ^c	14,32 ^c
SO ₂ H	I	H	-	-	7,3 ^c	13,6 ^c	8,2 ^c	15,2 ^c	-	-	7,1 ^c	13,2 ^c

Referencias: ^(a) Dioxano/Agua 50:50 [24]; ^(b) Metanol/Agua 80:20 [25]; ^(c) 25°C, $\mu=0,1$ [44].

1.4.2 Complejos de Ni(II) con ácido aspártico

En la **Tabla 9** se muestran las constantes de formación reportadas en las referencias bibliográficas de los complejos observados para el sistema H^+ -Ni(II)-ácido aspártico en diferentes condiciones experimentales. Las diferencias entre los valores obtenidos en ambos estudios respaldan la importancia de tomar en cuenta la influencia de las condiciones del medio iónico en los equilibrios de formación de las especies encontradas.

Tabla 9. Constantes de formación $\log \beta_{pqr}$ determinadas mediante medidas de $fem(H)$ en diferentes condiciones, para el sistema H^+ -Ni(II)-ácido aspártico, en el nivel de reacción C^{2-} .

Condiciones	$\log \beta_{011}$ Ni(asp)	$\log \beta_{012}$ [Ni(asp) ₂] ²⁻	$\log \beta_{111}$ [NiH(asp)] ⁺
NaCl 1,0 M / 25°C	8,22(5) ^a	13,84(8) ^a	12,82(4) ^a
NaCl 0,12 M / 25°C	6,60 ^b	11,92 ^b	-

Referencias: ^(a) [36], ^(c) [45].

1.4.3 Complejos de Ni(II) con ácido glutámico

En la **Tabla 10** se muestran las constantes de formación reportadas en las referencias bibliográficas de los complejos observados para el sistema H^+ -Ni(II)-ácido glutámico en diferentes condiciones experimentales. Las diferencias entre los valores reportados en las investigaciones son atribuibles a errores experimentales de medición y al empleo de diferentes escalas de actividades, sin embargo, tales diferencias son pequeñas.

Tabla 10. Constantes de formación $\log \beta_{pqr}$ determinadas mediante medidas de $fem(H)$ en diferentes condiciones, para el sistema H^+ -Ni(II)-ácido glutámico, en el nivel de reacción C^{2-} .

Condiciones	$\log \beta_{011}$ Ni(glu)	$\log \beta_{012}$ [Ni(glu) ₂] ²⁻
NaCl 1,0 M / 25°C	5,15(6) ^a	9,45(1) ^a
NaCl 0,12 M / 25°C	5,34 ^b	9,34 ^b
NaCl 0,15 M / 37°C	5,533 ^c	9,764 ^c

Referencias: ^(a) [36], ^(b) [45], ^(c) [46].

1.4.4 Complejos de Ni(II) con cisteína

La **Tabla 11** contiene las constantes de formación reportadas en las referencias bibliográficas de los complejos observados para el sistema H^+ -Ni(II)-cisteína en diferentes condiciones experimentales. Puesto a que los complejos observados en ambas investigaciones son diferentes, no puede establecerse una comparación cuantitativa de las constantes de formación de tales, salvo para el caso de la especie Ni(cys), de la cual la diferencia entre los valores de las constantes obtenidos en ambos trabajos es significativa. Tanto esta diferencia como la observación de especies químicas distintas, sugieren particular detenimiento en la observación de la influencia de las condiciones experimentales de temperatura y de la escala de actividades empleada.

Tabla 11. Constantes de formación $\log \beta_{pqr}$ determinadas mediante medidas de fem(H) en diferentes condiciones, para el sistema H^+ -Ni(II)-cisteína, en el nivel de reacción C^{2-} .

Condiciones	$\log \beta_{011}$ Ni(cys)	$\log \beta_{012}$ [Ni(cys) ₂] ²⁻	$\log \beta_{111}$ [NiH(cys)] ⁺	$\log \beta_{112}$ [NiH(cys) ₂] ⁻	$\log \beta_{023}$ [Ni ₂ (cys) ₃] ²⁺
NaCl 1,0 M / 25°C	8,57(4) ^a	-	14,17 max 14,67 ^a	24,04(1) ^a	-
NaCl 0,15 M / 37°C	9,603 ^b	19,219 ^b	-	-	31,49 ^b

Referencias: ^(a) [36], ^(b) [46].

1.4.5 Complejos de Ni(II) con histidina

En la **Tabla 12** se muestran los valores de las constantes de formación de los complejos observados para el sistema H^+ -Ni(II)-histidina, obtenidos en diferentes investigaciones desarrolladas en diferentes condiciones experimentales, siendo que la especiación observada por J. Lema en condiciones de NaCl 1,0 M a 25°C es la más

detallada, lo que responde al alcance del método de cálculo empleado en ésta investigación.

Tabla 12. Constantes de formación $\log \beta_{pqr}$ determinadas mediante medidas de $fem(H)$ en diferentes condiciones, para el sistema H^+ -Ni(II)-histidina, en el nivel de reacción C^{2-} .

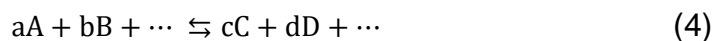
Condiciones	$\log \beta_{011}$ Ni(his) ⁺	$\log \beta_{012}$ Ni(his) ₂	$\log \beta_{211}$ [NiH ₂ (his)] ³⁺	$\log \beta_{212}$ [NiH ₂ (his) ₂] ²⁺	$\log \beta_{111}$ [NiH(his)] ²⁺	$\log \beta_{112}$ [NiH(his) ₂] ⁺
NaCl 1,0 M / 25°C	8,75(4) ^a	15,47(5) ^a	17,91(6) ^a	25,72(3) ^a	13,16(2) ^a	20,82(1) ^a
NaCl 0,15 M / 37°C	8,315 ^b	14,86 ^b	-	-	-	-
NaCl 0,20 M / 25°C	-	15,57 ^c	-	-	-	-
NaCl 0,20 M / 25°C	8,40 ^d	15,20 ^d	-	-	-	-
NaCl 0,12 M / 25°C	8,48 ^e	15,24 ^e	-	-	-	-

Referencias: ^(a) [36], ^(b) [46], ^(c) [47], ^(d) [48], ^(e) [49].

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Ley de acción de masas, escala de actividades y constantes de formación

En un sistema que se encuentra en equilibrio químico a una temperatura dada, el producto de las actividades de los productos de reacción química dividido entre el producto de las actividades de los reactantes es igual a un valor numérico constante que se denomina “constante de equilibrio” según la Ley de acción de masas. ^[50] Tal cociente fue formulado por primera vez en 1864 por C.M. Guldberg y P.A. Waage. ^[51] Esta deducción se fundamenta en la idea de que, en términos cinéticos, en el equilibrio las velocidades de reacción en sentidos directo e inverso son iguales. ^[52] Lo dicho describe que para la reacción reversible la constante de equilibrio viene dada por la ecuación (5).



$$K = \frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \quad (5)$$

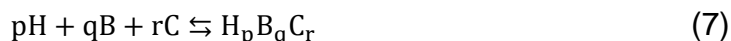
La actividad de una especie química A es igual al producto de su concentración por un coeficiente de actividad γ_A (6). ^[50]

$$a_A = [A]\gamma_A \quad (6)$$

El coeficiente de actividad representa el grado de divergencia del comportamiento de una sustancia con respecto al ideal, que depende del radio y la carga del ion, de la temperatura de la disolución y la concentración del electrolito. ^[53] En las disoluciones muy diluidas el valor del coeficiente de actividad es semejante a la unidad, por lo que las concentraciones y las actividades son numéricamente iguales en estas condiciones. Sin embargo, para las disoluciones empleadas más frecuentemente cuyas concentraciones varían entre 0,01 M y 5 M, los coeficientes de actividad son menores a

la unidad, por lo que las actividades también son menores. ^[50] En soluciones de electrolitos, a diferencia de las soluciones no electrolíticas, resulta difícil medir las actividades iónicas individuales de cada ion presente en la disolución, puesto a que existen iones de carga positiva y de carga negativa además de la especie química en estudio, los cuales no varían independientemente uno del otro, según el principio de neutralidad eléctrica. ^[54]

El método del medio iónico consiste en utilizar soluciones acuosas concentradas de una sal inerte (por ejemplo KCl 3,0 M) en lugar de agua y mantener las concentraciones de las especies reaccionantes y de los productos estudiados muy por debajo de las concentraciones de los iones en el medio. Puesto a que se ha determinado experimentalmente que cuando se mantienen las concentraciones de los reactivos y de los productos por debajo del 20% de la concentración de los iones en el medio se cumple que los coeficientes de actividad son constantes e iguales a la unidad, puede definirse una escala de actividades diferente teniendo en consideración tal evidencia experimental, y conforme a esto, es posible emplear concentraciones en lugar de actividades en ecuaciones termodinámicas como la ley de acción de masas o la ecuación de Nernst bajo estas condiciones. ^[55] No obstante, para la reacción de equilibrio de formación de un complejo (7):



la concentración del complejo en el equilibrio viene dada por la ecuación (8):

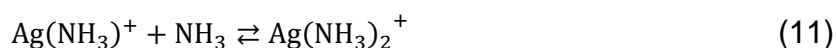
$$c_{pqr} = \phi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad (8)$$

siendo h, b y c las concentraciones en el equilibrio de los reactivos H, B y C (protones, metal y ligando respectivamente), c_{pqr} la concentración del complejo en el equilibrio, ϕ_{pqr} el producto de los coeficientes de actividad y β_{pqr} la constante de equilibrio. Empleándose el método del medio iónico, la constante β_{pqr} se define en el medio iónico

seleccionado y $\phi_{pqr} = 1$, por lo que en estas condiciones la concentración del complejo en el equilibrio viene dada por la expresión (9).

$$c_{pqr} = \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad (9)$$

Las reacciones en las que se forman los complejos de coordinación en disolución se desarrollan en etapas continuas, de forma tal que cada una de estas etapas puede describirse mediante una constante de equilibrio respectiva, comúnmente denominada constante de estabilidad, puesto a que proporcionan información acerca del grado de asociación del ligando y el metal. El producto de las constantes de equilibrio asociadas a las sucesivas etapas involucradas en la formación de un complejo se conoce como constante de estabilidad total β , o constante de formación, y describe las proporciones en el equilibrio del complejo con respecto a los reactivos de la primera etapa, es decir, describe el equilibrio global de formación. ^[50] Por ejemplo, la formación del ion $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$ se produce en dos etapas (10) y (11).



Las constantes de equilibrio que describen ambos pasos vienen dadas por (12) y (13):

$$K_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} \quad (12) \quad K_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]} \quad (13)$$

y las constantes de formación dadas por (14) y (15):

$$\beta_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} \quad (14) \quad \beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} \quad (15)$$

No obstante, $\beta_1 = K_1$ y $\beta_2 = K_1 * K_2$. En general se tiene que $\beta_n = K_1 * K_2 * \dots * K_n$. ^[50]

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Determinar mediante medidas de $fem(H)$, las constantes de formación de los complejos ternarios de níquel(II) con 8-hidroxiquinolina y los aminoácidos ácido aspártico, ácido glutámico, cisteína e histidina, en NaCl 1,0 M a 25 °C.

3.2 Objetivos específicos

- Determinar las constantes de acidez (pK_a) del compuesto 8-hidroxiquinolina y de los aminoácidos ácido aspártico, ácido glutámico, cisteína e histidina, empleando medidas de $fem(H)$ en NaCl 1,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de formación del sistema H^+ - 8-hidroxiquinolina -Ni(II)- ácido aspártico, empleando medidas de $fem(H)$ en NaCl 1,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de formación del sistema H^+ - 8-hidroxiquinolina -Ni(II)- ácido glutámico, empleando medidas de $fem(H)$ en NaCl 1,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de formación del sistema H^+ - 8-hidroxiquinolina -Ni(II)- cisteína, empleando medidas de $fem(H)$ en NaCl 1,0 M a 25 °C.
- Determinar las constantes de formación del sistema H^+ - 8-hidroxiquinolina -Ni(II)- histidina, empleando medidas de $fem(H)$ en NaCl 1,0 M a 25 °C.

4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 Reactivos, disoluciones e instrumentos de medida

4.1.1 Reactivos

- Ácido clorhídrico (HCl) Riedel de-Haên.
- Hidróxido de Sodio (NaOH) Merck.
- Cloruro de sodio (NaCl) Merck.
- Ftalato ácido de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) Riedel de-Haên.
- Ácido L-aspártico ($\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$) Merck.
- Ácido L-glutámico ($\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$) Merck.
- Cloruro de L-cistíno monohidratado ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2\text{NSCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$) Merck.
- L-Histidina ($\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$) Merck.
- 8-Hidroxiquinolina ($\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$) Merck.
- Cloruro de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Merck.
- Nitrógeno (N_2) libre de O_2 y CO_2 .
- Agua desionizada.

4.1.2 Disoluciones

- **{H}**: (H^+ 0,1M en NaCl 1,0M) se preparó a partir de una alícuota de HCl, añadiendo NaCl seco y aforando con agua desionizada. Se estandarizó con {OH} 0,10 M empleando fenolftaleína como indicador.
- **{OH}**: (OH^- 0,10 M en NaCl 1,0M) se preparó a partir de una alícuota de NaOH, añadiendo NaCl seco y aforando con agua desionizada. Se estandarizó con $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ empleando fenolftaleína como indicador.

- **{Ni(II)}**: disolución de Ni(II) se preparó por pesada de la sal $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- **{C}**: (C 0,0625 M, NaCl 1,0M) las disoluciones de los ligandos (8-HQ, Asp, Glu, Cys, His) se prepararon por pesada directa del producto comercial, añadiendo NaCl seco y aforando con agua desionizada.

4.1.3 Instrumentos de medida

- Vaso de reacción (100 mL) Metrohm EA 876-20.
- pH-metro Orion modelo 520 A.
- Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer PH C2401-8.
- Termostato Lauda Brikmann RM6.
- Frascos lavadores de N_2 .
- Material volumétrico calibrado.
- Agitador magnético.

El vaso de reacción utilizado durante el desarrollo de los experimentos es de paredes dobles que permiten la separación de un compartimiento interno dispuesto para la mezcla de reacción y rodeado por una sección externa dispuesta a la circulación de agua temperada. Este dispositivo elaborado de vidrio Pyrex posee de una tapa posterior provista de cuatro entradas dispuestas al acoplamiento del electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y salida del gas inerte. La **Figura 12** expone el esquema del aparato empleado durante el desarrollo de los experimentos, constituido por los dispositivos acoplados como se describe gráficamente. ^[56]

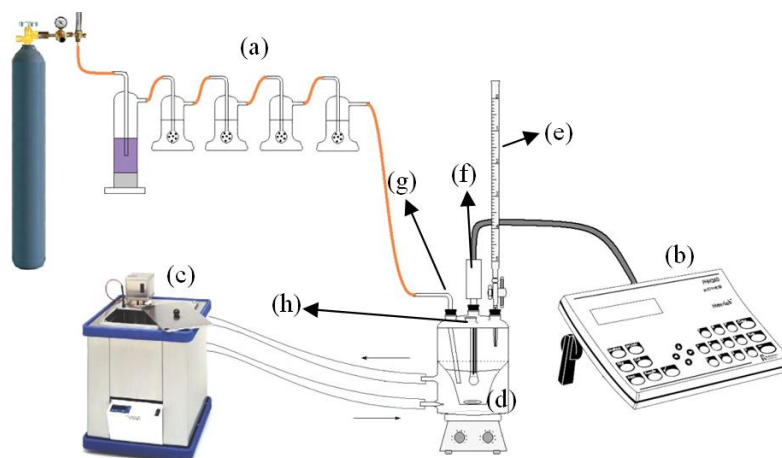


Figura 12. Esquema del aparato de medición de $fem(H)$. (a) frascos lavadores, (b) pHmetro, (c) termostatazador, (d) vaso de reacción, (e) bureta, (f) electrodo de vidrio, (g) entrada de gas N_2 libre de CO_2 y O_2 , (h) salida de gas. ^[56]

4.2 Medidas de $fem(H)$

La medida de la $fem(H)$ permite determinar al menos una de las concentraciones en equilibrio de las especies iónicas en disolución con gran exactitud, por lo que se considera un método conveniente para la determinación de las constantes de estabilidad. Mediante este método se determinó la concentración de los iones H^+ en equilibrio mediante la pila establecida en el sistema (REF // S / EV) (donde REF = AgCl 3,0 M / AgCl 3,0 M, AgCl / Ag, Pt, S: solución problema en equilibrio y EV: electrodo de vidrio), específicamente en la solución contenida en el vaso de reacción.

A $25^\circ C$ el potencial de la pila (en mV) viene dado por (16):

$$E = E_0 + J * h + 59,16 \log_{10}(h) \quad (16)$$

siendo E_0 el potencial normal y J la constante relacionada con el potencial de unión líquida. En particular, en las disoluciones que solo contienen ácido o base fuerte se cumple (17).

$$h = H + K_w h^{-1} \quad (17)$$

A $\text{pH} < 7$, $h = H$, por lo que la ecuación (16) se puede reescribir como:

$$E - 59,16 \log_{10}(H) = E_0 + J * H \quad (18)$$

En ese sentido, la valoración de una alícuota de la solución {H} con sucesivas adiciones de la solución {OH} hasta el punto de equivalencia certifica el funcionamiento adecuado de la pila REF // S / EV.

4.3 Procedimiento de medida

Las medidas de $fem(H)$ se realizaron valorando la disolución S contenida en el vaso de reacción con alícuotas sucesivas de la solución {OH} añadida desde una bureta, registrando simultáneamente el volumen de la alícuota añadida y la lectura del pH-metro.

Durante el procedimiento, la disolución S contenida en el reactor se mantuvo en agitación constante y bajo atmosfera inerte de N_2 libre de CO_2 y de O_2 . Esto se garantizó mediante la incorporación del agitador magnético en el vaso de reacción y el burbujeo constante del gas N_2 fluyente a través de frascos lavadores contenedores de disoluciones de V(II) en medio ácido en presencia de Zn(Hg), HCl 0,1M, NaOH 0,1M, y NaCl 1,0M respectivamente, dispuestos con el fin de eliminar en dicho gas O_2 , impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico. Durante el procedimiento, el aparato ensamblado se mantuvo en un ambiente termostático a una temperatura constante de 25°C .

El estudio de cada sistema se realizó en dos etapas. Durante la primera etapa del procedimiento experimental se llevó a cabo la valoración de una alícuota de la solución {H} con la solución {OH} hasta el punto de equivalencia, a fin de determinar los valores

de E_0 (potencial estándar) y J (constante relacionada al potencial de unión líquida) de la ecuación de Nernst (16).

Durante la segunda etapa se llevó a cabo la valoración de la solución S contenida en el vaso de reacción con adiciones sucesivas de la solución {OH} con el fin de determinar las constantes de acidez de los sistemas H^+ -ligando y las constantes de formación de los sistemas H^+ -Ni(II)-8-HQ-aminoácido. En el marco del estudio de cada sistema H^+ -ligando se añadió en el vaso de reacción una alícuota de la solución del ligando en estudio {C} y una alícuota de la solución {H} con sucesiva valoración con solución {OH}. Para el caso de los sistemas H^+ -Ni(II)-8-HQ-aminoácido se añadió en el vaso de reacción una alícuota de la solución {H}, una alícuota de la solución {Ni(II)}, una alícuota de la solución de 8-hidroxiquinolina y una alícuota de la solución del aminoácido respectivo, con sucesiva valoración con solución {OH}. En el estudio de los sistemas H^+ -Ni(II)-8-HQ-aminoácido se emplearon las relaciones $R = 1:1:1, 1:2:1, 1:1:2$. Para todos los casos, la segunda etapa se desarrolló inmediatamente después de la primera etapa y asegurando la permanencia del electrodo en el vaso de reacción e inmerso en la solución S. Cada experimento (de sucesivas primera y segunda etapa) se realizó por duplicado.

4.4 Análisis de datos

Los datos experimentales obtenidos $[H, B, C, E_0, J, (v, E)_{np}]_{ns}$ fueron procesados en el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.

En la primera etapa, con la finalidad de obtener los valores definitivos de E_0 y J se llevó a cabo la minimización de la función (19).

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad (19)$$

En la segunda etapa, los datos recogidos en los experimentos fueron analizados a través del programa LETAGROP mediante la minimización de las funciones (20) y (21).

$$U_2 = \sum(Z_B - Z_B^*)^2 \quad (20)$$

$$U_2 = \sum(Z_C - Z_C^*)^2 \quad (21)$$

siendo

$$Z_B = \frac{(h-H)}{B} \text{ el número medio de protones disociados por mol de metal}$$

$$Z_C = \frac{(h-H)}{C} \text{ el número medio de protones disociados por mol de ligando}$$

Z_B^* y Z_C^* representan los valores teóricos calculados según el modelo de nk especies (p, q, r, β_{pqr}) $_{nk}$ y (p, q, β_{pq}) $_{nk}$ en cada caso. Debido a que la suma de mínimos cuadrados se puede considerar una función de las constantes de estabilidad β_{pqr} y de los posibles errores sistemáticos relacionados con la determinación de E_0 y J o con las concentraciones analíticas H, B y C , variando sistemáticamente la combinación de nk especies y nks errores, se encuentra el modelo (p, q, r, β_{pq}) $_{nk}$ que en el último término, incluya todas las especies razonablemente posibles, bien sea hasta alcanzar un mínimo para U_1 o para la desviación estándar (22)

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{n-nk}} \quad (22)$$

donde n el número de puntos experimentales.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Determinación de los parámetros E_0 y J

La ecuación de Nernst (16) describe la relación entre la concentración de protones en el equilibrio y el potencial observado en determinados instantes de cada valoración potenciométrica. Por otra parte, en las valoraciones potenciométricas de ácido fuerte con base fuerte se cumple particularmente el balance (23):

$$H_T = \frac{H_0V_0 - A_0V}{V_0 + V} \quad (23)$$

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.

Considerando la relación de Nernst y el balance (23), el método de Gran ^[57] propone la aproximación (24):

$$h = 10^{\frac{(E-E_0)}{59,16}} \quad (24)$$

En cumplimiento de la condición $pH < 5$ en los sistemas ácido fuerte – base fuerte, se tiene que $H_T = h$, y en efecto:

$$\frac{H_0V_0 - A_0V}{V_0 + V} = 10^{(E-E_0)/59,16} \quad (25)$$

La expresión matemática (25) puede reescribirse como:

$$(H_0V_0 - A_0V) \cdot 10^{E_0/59,16} = (V_0 + V) \cdot 10^{E/59,16} \quad (26)$$

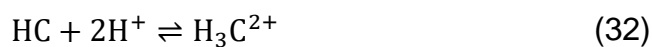
En ese sentido, la relación entre $(V_0 + V) \cdot 10^{E/59,16}$ y V definen la función de Gran, de cuya pendiente (m) se obtiene un valor preliminar de E_0 a partir de la ecuación (27):

$$E_0 = 59,16 \log\left(-m/A_0\right) \quad (27)$$

En base al anterior razonamiento, se obtuvieron los valores E_0 preliminares de cada experimento. A partir de los valores preliminares de E_0 se analizaron los valores de E observados empleando LETAGROP, y la minimización de la función (19) permitió calcular los valores definitivos de E_0 y J .

5.2 Estudio de los sistemas H^+ -8-HQ, H^+ -Asp, H^+ -Glu, H^+ -Cys y H^+ -His

Para el análisis de los datos de los sistemas H^+ -ligandos, fueron consideradas las reacciones (28), (29) y (30) para los sistemas H^+ -Asp, H^+ -Glu y H^+ -Cys, para el sistema H^+ -His las reacciones de equilibrio (31), (32) y (33), y (31) y (33) para el sistema H^+ -8-HQ, mediante el empleo del programa computacional LETAGROP. Para todos los casos fue minimizada la función $Z_c(pH)$, donde Z_c representa el número medio de protones disociados por mol de ligando.



5.2.1 Sistema H⁺-8-HQ

Los resultados de las constantes de acidez del sistema H⁺-8-hidroxiquinolina se resumen en **Tabla 13**, en términos de **log β_{por}** y **pK_a**, que fueron calculados con los valores de las constantes determinadas.

Tabla 13. Constantes de acidez del sistema H⁺-8-hidroxiquinolina en términos de **log β_{por}**, en NaCl 1,0 M a 25°C, en el nivel de reacción HC y los **pK_a** calculados.

REACCIÓN	log β _{por}	pK _a
HC + H ⁺ ⇌ H ₂ C ⁺	5,85(5)	5,85(5)
HC ⇌ C ⁻ + H ⁺	-9,67(5)	9,67(5)
Dispersión σ(Z _C)	0,052	

La **Figura 13** muestra los resultados de la función Z_C(pH), los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo fue construida empleando los valores de las constantes dadas en la **Tabla 13**. Puede observarse una buena correlación entre el modelo propuesto y los datos experimentales.

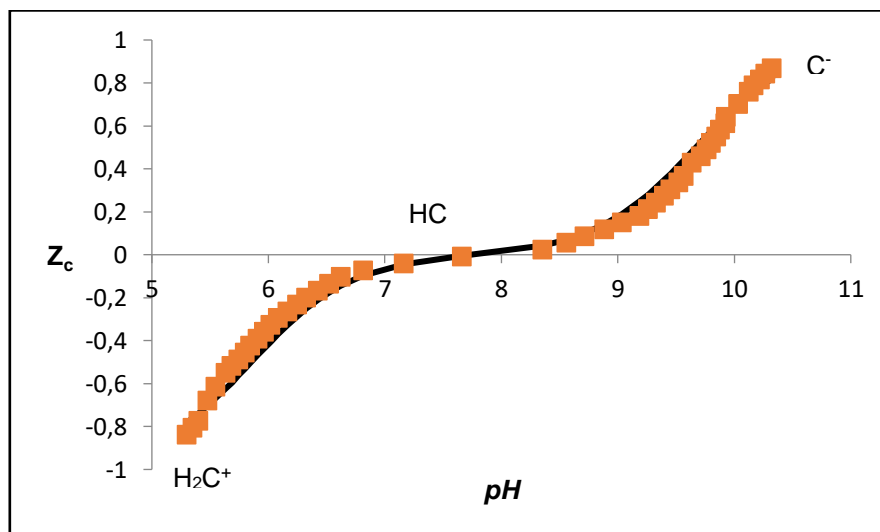


Figura 13. Grafica de la $Z_c(pH)$ del sistema $H^+–8-HQ$ (NaCl 1,0 M a 25°C).

La **Figura 13** muestra valores de Z_c negativos en el intervalo $5 \leq pH \leq 7$ con tendencia a -1, lo que indica la presencia de la especie protonada H_2C^+ del ligando (8-HQ). En el intervalo $7 \leq pH \leq 8,5$ se observan valores de $Z_c = 0$, lo que indica que la especie protonada pierde un protón para formar la especie zwitteriónica HC. A $pH > 9$, HC pierde un protón para formar el ion C^- , lo que puede deducirse de la tendencia de Z_c a 1.

A partir de los resultados obtenidos (**tabla 13**), se construyó el correspondiente diagrama de distribución de especies (**Figura 14**), observándose la predominancia de la especie H_2C^+ en valores de $pH \leq 5,8$; en el caso de la especie HC ésta abunda en un amplio intervalo $5,8 \leq pH \leq 9,7$. Finalmente a $pH > 9,7$ la especie mayoritaria es el anión C^- .

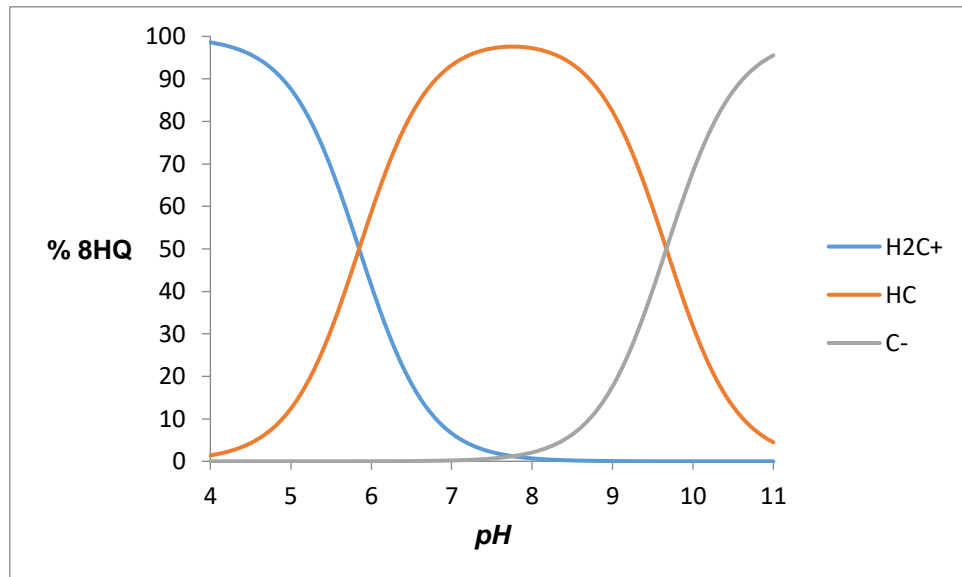


Figura 14. Diagrama de distribución de especies del sistema H⁺–8-HQ (NaCl 1,0 M a 25°C).

Las intersecciones de las curvas representan los valores de pK_a dados en la **tabla 13**.

5.2.2 Sistema H⁺–Asp

De modo similar al sistema anterior, fueron determinados los valores de las constantes de acidez de este sistema. La **tabla 14** muestra los resultados obtenidos en términos de $\log \beta_{pqr}$ y los pK_a calculados a partir de estas constantes.

Tabla 14. Constantes de acidez del sistema H⁺-aspártico en términos de $\log \beta_{por}$, en NaCl 1,0 M a 25°C, en el nivel de reacción en el nivel de reacción H₂L y los pK_a calculados.

REACCIÓN	$\log \beta_{por}$	pK_a
$H_2L + H^+ \rightleftharpoons H_3L^+$	1,65(5)	1,65(5)
$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	-3,60(3)	3,60(3)
$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	-12,88(4)	9,28(1)
Dispersión $\sigma(Z_c)$	0,042	

La **Figura 15** muestra la función $Z_c(pH)$, donde los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo fue construida empleando los valores de las constantes dadas en la **tabla 14**.

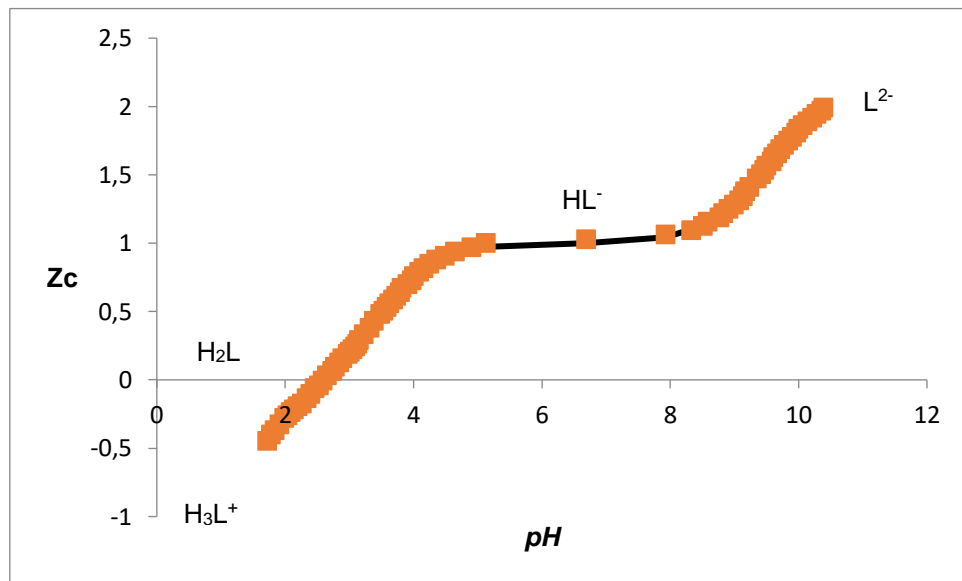


Figura 15. Grafica de la función $Z_c(pH)$ del sistema H⁺-Asp (NaCl 1,0 M a 25°C).

De la figura anterior puede observarse que Z_c tiende a valores negativos para valores de $pH < 2,5$ indicando la presencia de la especie H_3L^+ , la cual se desprotona dando

valores de $Z_c = 0$ para formar el zwitterión H_2L . Esta especie es capaz de perder dos protones sucesivos para formar HL^- y L^{2-} en el intervalo $3,5 \leq pH \leq 11$.

A partir de los valores de las constantes obtenidas se construyó el diagrama de distribución de las especies de la **Figura 16**.

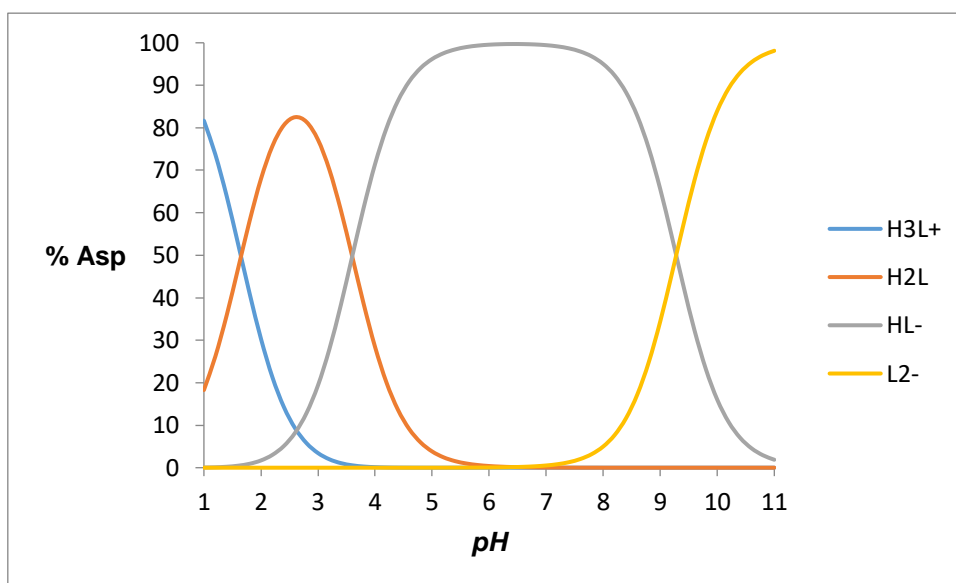


Figura 16. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ –Asp (NaCl 1,0M a $25^\circ C$).

En la figura anterior se observa la predominancia de la especie H_3L^+ en los valores de $pH < 1,65$, que la especie H_2L predomina en el intervalo $1,65 \leq pH \leq 3,60$, la especie HL^- en el intervalo $3,60 \leq pH \leq 9,28$, y finalmente el anión L^{2-} predomina a $pH \geq 9,28$.

A modo comparativo, la **Tabla 15** reúne los pK_a reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo en similares condiciones, NaCl 1,0 M y $25^\circ C$.

Tabla 15. Valores comparativos de pK_a del sistema H^+ –Asp reportadas en la literatura y las obtenidas en éste trabajo, en similares condiciones, NaCl 1,0 M y 25 °C.

pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
2,08(3)	3,76(2)	9,39(4)	[31]
-	3,64	-	[32]
1,76(3)	3,58(3)	9,47(5)	[33]
2,24(3)	3,78(2)	9,57(2)	[34]
1,65(5)	3,60(3)	9,28(1)	Este trabajo

Los valores obtenidos en este trabajo, pK_{a1} y pK_{a2} son similares a los reportados por otros autores. El pK_{a3} obtenido es ligeramente menor a los reportados, esto a tribuido a errores experimentales.

5.2.3 Sistema H^+ –Glu

La **Figura 17** muestra los valores de $Z_c(pH)$ obtenidos del análisis de los datos del sistema H^+ -Glu. Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida empleando los datos dados en la **tabla 16**.

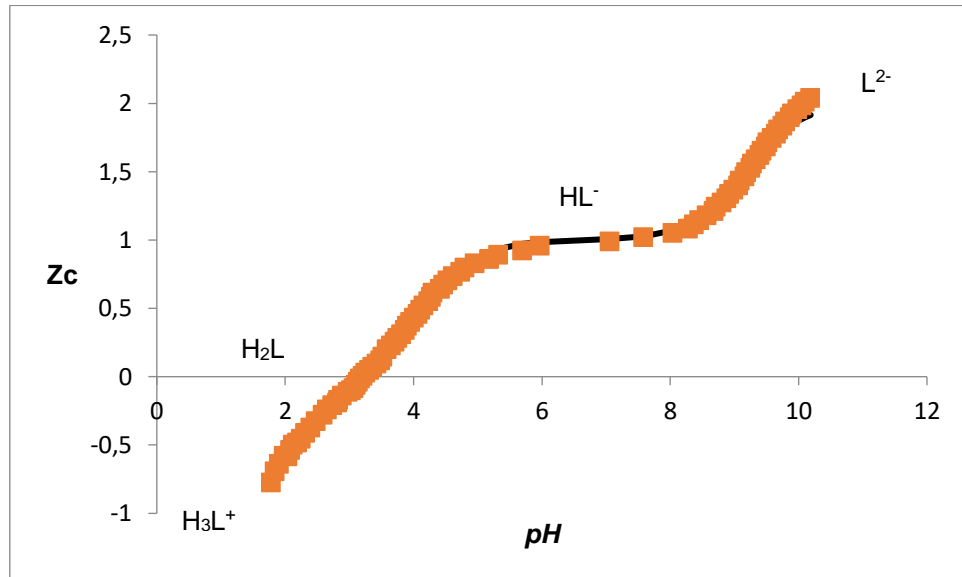


Figura 17. Grafica de la función $Z_c(pH)$ del sistema H^+ -Glu (NaCl 1,0 M a 25°C).

En la **Figura 17** puede observarse que Z_c tiende a valores negativos para valores de $pH < 3$ indicando la presencia de la especie H_3L^+ , la cual se desprotona dando valores de $Z_c = 0$ para formar la especie neutra H_2L . Ésta es capaz de perder dos protones sucesivos para formar HL^- y L^{2-} en el intervalo $4 \leq pH \leq 10$.

La **Tabla 16** muestra los resultados obtenidos para este sistema, en términos de $\log \beta_{pqr}$ y los pK_a calculados a partir de estas constantes.

Tabla 16. Constantes de acidez del sistema H^+ -glutámico en términos de $\log \beta_{pqr}$, en NaCl 1,0 M a 25°C, en el nivel de reacción en el nivel de reacción H_2L y los pK_a calculados.

REACCIÓN	$\log \beta_{pqr}$	pK_a
$H_2L + H^+ \rightleftharpoons H_3L^+$	2,20(3)	2,20(3)
$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	-4,17(2)	4,17(2)
$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	-13,33(3)	9,16(1)

 Dispersión $\sigma(Z_c)$

0,033

A partir de los valores de las constantes obtenidas se construyó el diagrama de distribución de las especies de la **Figura 16**.

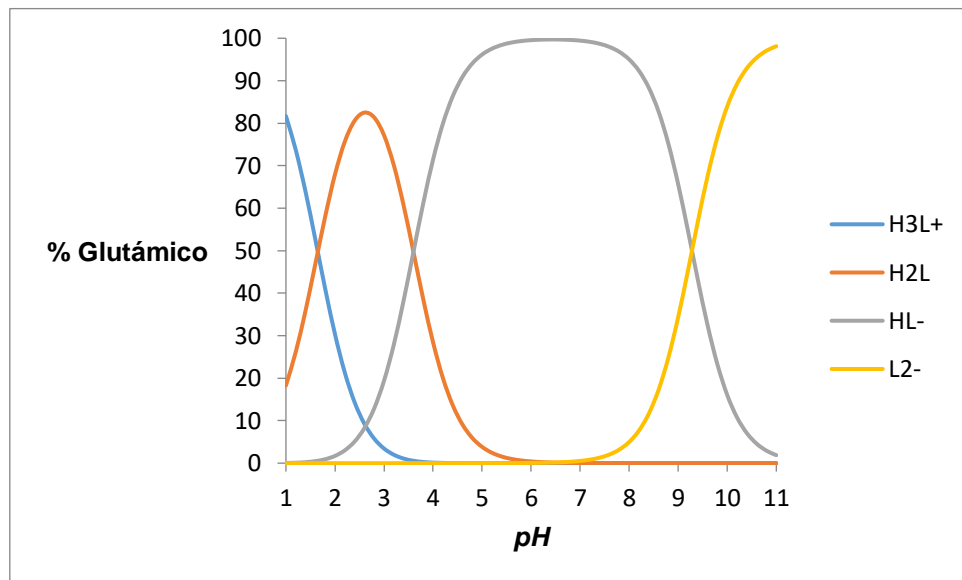


Figura 18. Diagrama de distribución de especies del sistema H⁺–Glu (NaCl 1,0 M a 25°C).

De la figura anterior se muestra la predominancia de la especie H₃L⁺ en los valores de $pH < 2$. La especie H₂L abunda mayoritariamente en el intervalo $1,5 \leq pH \leq 4,5$, la especie HL⁻ predomina en el intervalo $3 \leq pH \leq 10$. Finalmente, el anión L²⁻ predomina a $pH \geq 9$.

A modo comparativo, la **Tabla 15** reúne los pK_a reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo en similares condiciones, NaCl 1,0 M y 25 °C.

Tabla 17. Valores comparativos de pK_a del sistema H^+ -Glu reportadas en la literatura y las obtenidas en éste trabajo, en similares condiciones, NaCl 1,0 M y 25 °C.

pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
2,27(3)	4,15(2)	9,36(4)	[31]
2,32(4)	4,15(3)	9,37(4)	[36]
2,39	4,06	9,50	[37]
2,41(3)	4,22(2)	9,31(2)	[34]
2,20(3)	4,17(2)	9,16(3)	Este trabajo

Los valores obtenidos en este trabajo, pK_{a1} y pK_{a2} son similares a los reportados por otros autores. El pK_{a3} obtenido es ligeramente menor a los reportados, esto a tribuido a errores experimentales.

5.2.4 Sistema H^+ -Cys

El análisis de los datos del sistema H^+ -cisteína permitió determinar las constantes de acidez para este sistema en términos de $\log \beta_{pqr}$ y los pK_a calculados a partir de estas constantes (**tabla 18**).

Tabla 18. Constantes de acidez del sistema H^+ -cisteína en términos de $\log \beta_{pqr}$, en NaCl 1,0 M a 25°C, en el nivel de reacción en el nivel de reacción H_2L y los pK_a calculados.

REACCIÓN	$\log \beta_{pqr}$	pK_a
----------	--------------------	--------

$\text{H}_2\text{L} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{L}^+$	1,88(2)	1,88(2)
$\text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{HL}^- + \text{H}^+$	-8,01(1)	8,01(1)
$\text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{L}^{2-} + 2\text{H}^+$	-17,98(2)	9,97(2)
Dispersión $\sigma(\text{Zc})$	0,022	

La **Figura 17** muestra los valores de $Z_c(\text{pH})$ obtenidos del análisis de los datos del sistema H^+ -Cys. Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida empleando los datos dados en la **tabla 18**.

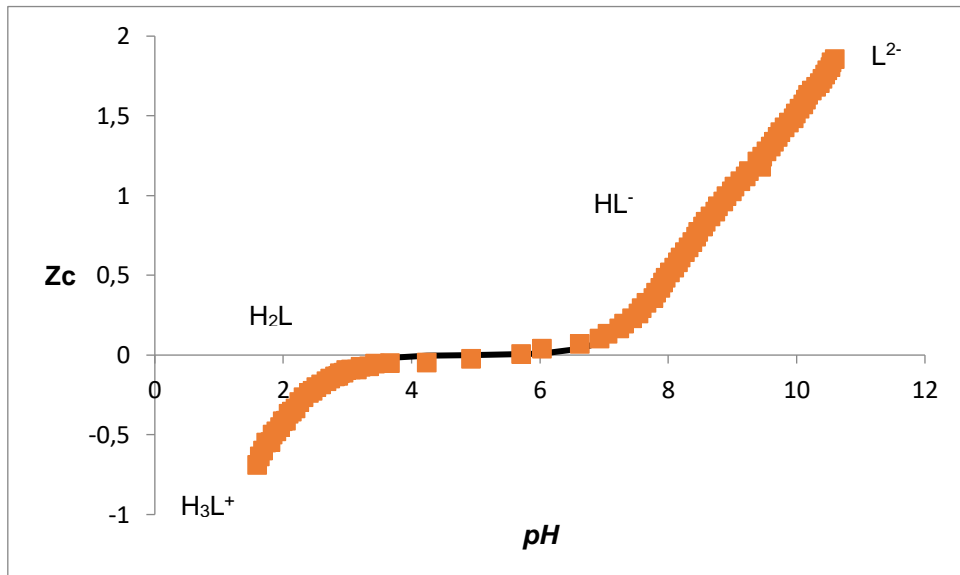


Figura 19. Grafica de la función $Z_c(\text{pH})$ del sistema H^+ -Cys (NaCl 1,0 M a 25°C).

En la figura anterior se observa que Z_c tiende a valores negativos para valores de $\text{pH} < 2$ indicando la presencia de la especie H_3L^+ , la cual se desprotona dando $Z_c = 0$ para formar la especie neutra H_2L , que es capaz de perder dos protones sucesivos para formar HL^- y L^{2-} en el intervalo $6 \leq \text{pH} \leq 11$.

A partir de los valores de las constantes obtenidas (**tabla 18**), se construyó el diagrama de distribución de las especies de la **Figura 16**.

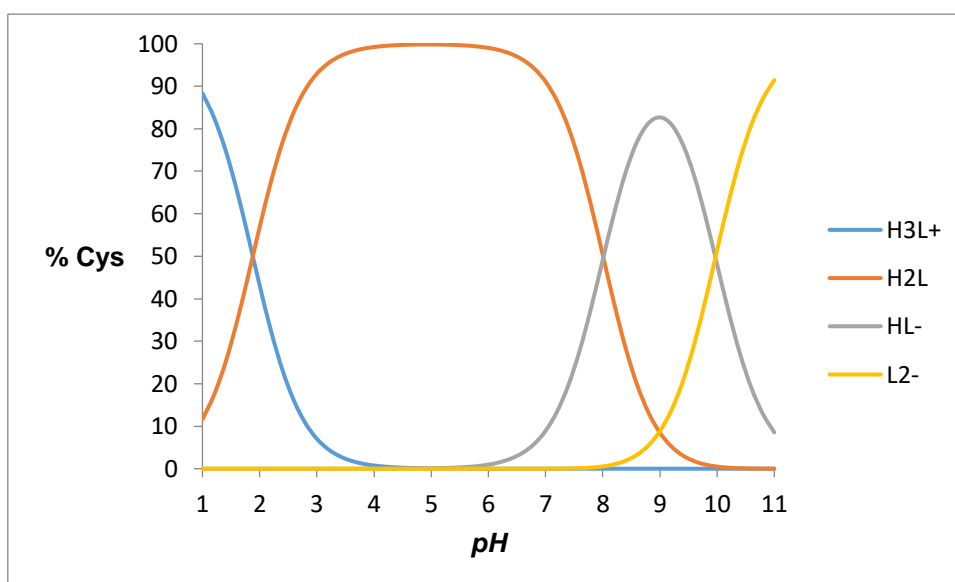


Figura 20. Diagrama de distribución de especies del sistema H⁺-Cys (NaCl 1,0M a 25°C).

De la figura anterior se muestra la predominancia de la especie H₃L⁺ en los valores de $pH < 2$. En el caso de la especie H₂L esta es mayoritaria en el intervalo $2 \leq pH \leq 8$, la especie HL⁻ abunda en el intervalo $8 \leq pH \leq 10$. Finalmente, el anión L²⁻ predomina a $pH \geq 10$.

A modo comparativo, la **Tabla 15** reúne los pK_a reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo en similares condiciones, NaCl 1,0 M y 25 °C.

Tabla 19. Valores comparativos de pK_a del sistema H^+ -Cys reportadas en la literatura y las obtenidas en éste trabajo, en similares condiciones, NaCl 1,0 M y 25 °C.

pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
1,98(7)	8,50(6)	11,0(1)	[31]
2,05(3)	8,11(3)	9,86(4)	[36]
2,04	8,22	10,26	[38]
2,15(3)	8,44(2)	10,62(3)	[34]
1,88(2)	8,01(1)	9,97(2)	Este trabajo

Se observa similitud entre todos los valores de pK_a .

5.2.5 Sistema H^+ -His

Los resultados del análisis de los datos del sistema H^+ -histidina, se muestran en la , **las** constantes de acidez en términos de **log β_{pqr}** y los pK_a calculados a partir de estas constantes.

Tabla 20, las constantes de acidez en términos de **log β_{pqr}** y los pK_a calculados a partir de estas constantes.

Tabla 20. Constantes de acidez del sistema H⁺-cisteína en términos de $\log \beta_{por}$, en NaCl 1,0 M a 25°C, en el nivel de reacción HL y los pK_a calculados.

REACCIÓN	$\log \beta_{por}$	pK_a
$HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	6,32(2)	2,29(4)
$HL + 2H^+ \rightleftharpoons H_3L^{2+}$	8,61(4)	6,32(2)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	-9,03(3)	9,03(1)
Dispersión $\sigma(Z_c)$	0,035	

La **Figura 17** muestra los valores de $Z_c(pH)$ obtenidos del análisis de los datos del sistema H⁺-Cys. Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida empleando los datos dados en la **tabla 20**.

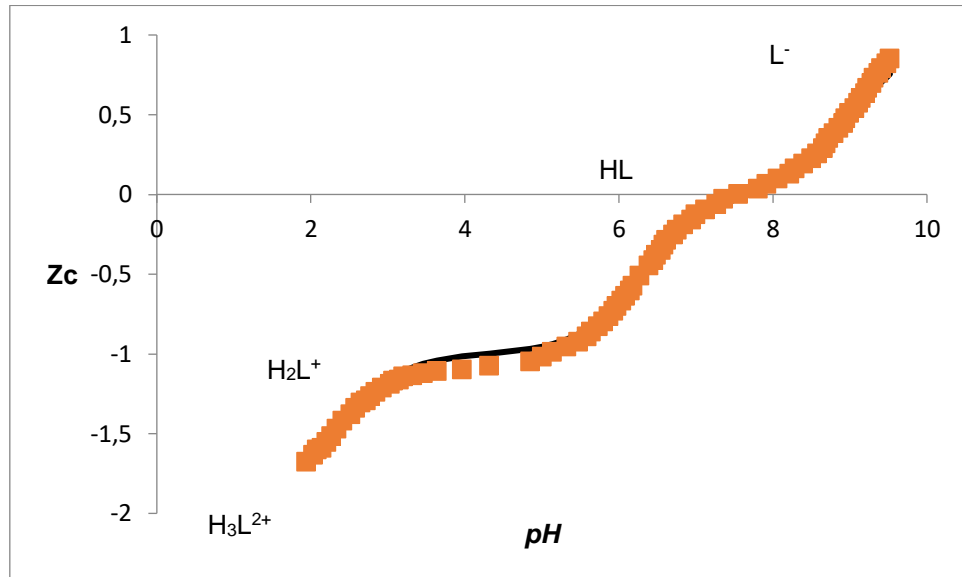


Figura 21. Grafica de la función $Z_c(pH)$ del sistema H^+ –His (NaCl 1,0 M a 25°C).

En la figura anterior se observa que la tendencia de $Z_c < -1$ para valores de $pH < 3$ indicando la presencia de la especie H_3L^{2+} , la cual se desprotona dando valores $Z_c = -1$ para formar la especie H_2L^+ . Ésta es capaz de perder dos protones sucesivos para formar HL y L^- en el intervalo $6 \leq pH \leq 10$.

A partir de los valores de las constantes obtenidas (**tabla 20**) se construyó el diagrama de distribución de las especies de la **Figura 16**.

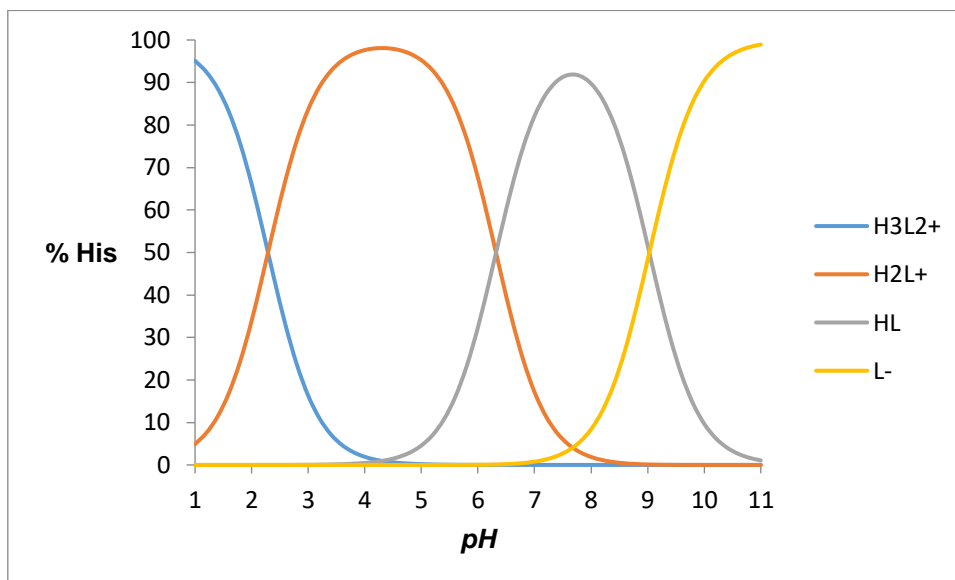


Figura 22. Diagrama de distribución de especies del sistema H⁺–His (NaCl 1,0 M a 25°C).

De la figura anterior se muestra la predominancia de la especie H₃L²⁺ en los valores de $pH < 2$. Para el caso de la especie H₂L⁺ ésta predomina en el intervalo $2 \leq pH \leq 7$, la especie HL es mayoritaria en el intervalo $6 \leq pH \leq 10$. Finalmente, el anión L⁻ predomina a $pH \geq 9$.

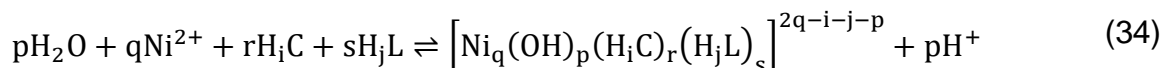
A modo comparativo, la **Tabla 15** reúne los pK_a reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo en similares condiciones, NaCl 1,0 M y 25 °C.

Tabla 21. Valores comparativos de pK_a del sistema H^+ –His reportadas en la literatura y las obtenidas en éste trabajo, en similares condiciones, NaCl 1,0 M y 25 °C.

pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
2,21(2)	6,33(1)	9,08(2)	[31]
2,50(5)	6,26(7)	9,06(7)	[36]
2,50(5)	6,25(3)	8,85(5)	[34]
2,29(4)	6,32(2)	9,03(3)	Este trabajo

5.3 Sistemas H^+ –Ni(II)–8-HQ–Asp, H^+ –Ni(II)–8-HQ–Glu, H^+ –Ni(II)–8-HQ–Cys y H^+ –Ni(II)–8-HQ–His

El análisis de los datos de estos sistemas fue realizado empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP, en el nivel de reacciones (34), minimizando la función $Z_B(pH)$, donde Z_B representa el número promedio de protones disociados por mol de metal.



En la ecuación (34), H_iC y H_jL se refieren al ligando principal (8-hidroxiquinolina) y los ligandos secundarios (Asp, Glu, Cys, His) respectivamente, los subíndices i y j definen el número de protones en dichos ligandos en el nivel de reacción considerado según sea el caso y p , q , r , s son los coeficientes estequiométricos de la reacción.

La **tabla 22**, resume los valores de las constantes de formación relacionadas con los sistemas ternarios H^+ –Ni(II)–8-HQ–Asp, H^+ –Ni(II)–8-HQ–Glu, H^+ –Ni(II)–8-HQ–Cys y H^+ –Ni(II)–8-HQ–His, en términos de **log β_{pqrs}** . El modelo que mejor ajustó a los datos experimentales fue: $[Ni(C)H_2L]^+$, $Ni(C)HL$, $[Ni(C)L]^-$ y $[Ni(C)L(OH)]^{2-}$ para los sistemas H^+ –Ni(II)–8-HQ–Asp, H^+ –Ni(II)–8-HQ–Glu y H^+ –Ni(II)–8-HQ–Cys, y las especies

$[\text{Ni}(\text{C})\text{H}_2\text{L}]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{C})\text{HL}]^+$, $\text{Ni}(\text{C})\text{L}$ y $[\text{Ni}(\text{C})\text{L}(\text{OH})]^-$ en el sistema $\text{H}^+-\text{Ni}(\text{II})-8\text{-HQ}-\text{His}$ (C: ligando principal 8-hidroxiquinolina, L: ligando secundario aminoácido).

Tabla 22. Constantes de formación en términos de $\log \beta_{\text{pqrs}}$ obtenidos para los sistemas $\text{H}^+-\text{Ni}(\text{II})-8\text{-HQ}-\text{Asp}$, $\text{H}^+-\text{Ni}(\text{II})-8\text{-HQ}-\text{Glu}$, $\text{H}^+-\text{Ni}(\text{II})-8\text{-HQ}-\text{Cys}$ y $\text{H}^+-\text{Ni}(\text{II})-8\text{-HQ}-\text{His}$, en NaCl 1,0 M a 25°C.

REACCIÓN	$\log \beta_{\text{pqrs}}$ $\text{H}^+-\text{Ni}(\text{II})-8\text{-HQ}-\text{L}$			
	Asp	Glu	Cys	His
$\text{Ni}^{2+} + \text{HC} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{C})\text{H}_2\text{L}]^+ + \text{H}^+$	11,16(2)	11,45(2)	7,4(3)	–
$\text{Ni}^{2+} + \text{HC} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{C})\text{HL} + 2\text{H}^+$	7,40(4)	7,93(3)	6,34(2)	–
$\text{Ni}^{2+} + \text{HC} + \text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{C})\text{L}]^+ + 3\text{H}^+$	2,9(1)	3,52(6)	1,98(9)	–
$\text{Ni}^{2+} + \text{HC} + \text{H}_2\text{L} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{C})\text{L}(\text{OH})]^{2-} + 4\text{H}^+$	-1,14(9)	-0,25(3)	-1,90(3)	–
$\text{Ni}^{2+} + \text{HC} + \text{HL} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{L})\text{H}_2\text{L}]^{2+}$	–	–	–	17,76(2)
$\text{Ni}^{2+} + \text{HC} + \text{HL} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{C})\text{HL}]^+ + \text{H}^+$	–	–	–	13,24(9)
$\text{Ni}^{2+} + \text{HC} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{C})\text{L} + 2\text{H}^+$	–	–	–	9,42(5)
$\text{Ni}^{2+} + \text{HC} + \text{HL} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{C})\text{L}(\text{OH})]^- + 3\text{H}^+$	–	–	–	5,28(6)
Dispersión $\sigma(\text{Z}_B)$	0,049	0,035	0,054	0,037

En la **Tabla 22**, se puede apreciar que para los sistemas $\text{H}^+-\text{Ni}(\text{II})-8\text{-HQ}-\text{L}$ (L = Asp, Glu y Cys) se obtuvo la misma especiación y las constantes de los complejos formados en algunos casos son similares entre sí. Por otro lado, para el caso del sistema $\text{H}^+-\text{Ni}(\text{II})-8\text{-HQ}-\text{L}$ (L = His) la especiación difiere a los sistemas anteriores.

Las constantes de formación observadas para los sistemas $\text{Ni}(\text{II})-8\text{-HQ}-\text{Asp}$ y $\text{H}^+-\text{Ni}(\text{II})-8\text{-HQ}-\text{Glu}$, son muy similares, debido a la estrecha semejanza estructural de los

ligandos Asp y Glu, la pequeña diferencia entre las moléculas del ácido aspártico y el ácido glutámico debido a la presencia de un grupo metileno adicional en la molécula del segundo aminoácido produce una pequeña diferencia en la tendencia a la coordinación de estos dos ligandos. Por otra parte, sí se comparan los valores obtenidos de $\log \beta_{pqrs}$ de los sistemas Ni(II)–8-HQ–Asp y H⁺–Ni(II)–8-HQ–Glu con los obtenidos para el sistema Ni(II)–8-HQ–Cys, se observa que las constantes de formación para este último son menores.

En las **Figura 23** a la **26**, se muestra la función $Z_B(pH)$ obtenidos para todos los sistemas ternarios. Los puntos representan los valores experimentales y las curvas de trazo continuo fueron calculadas empleando el modelo de especies con sus respectivas constantes de formación, dadas en la **Tabla 22**. Las diferentes curvas mostradas en cada sistema corresponden a las diferentes relaciones **R** empleadas.

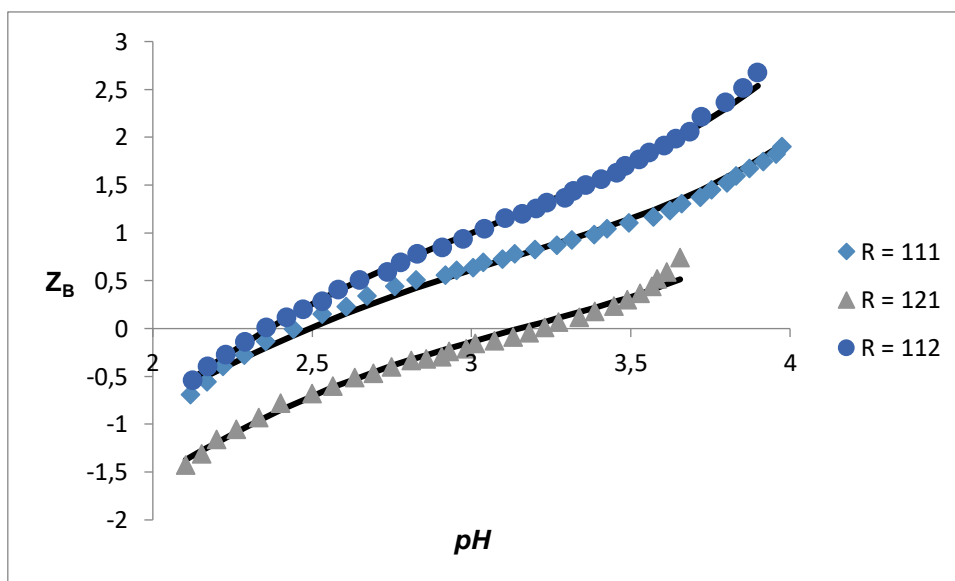


Figura 23. Gráfica de la función $Z_B(pH)$ del sistema $H^+Ni(II)8-HQ-Asp$ ($NaCl$ 1,0 M a $25^\circ C$).

De la figura anterior se observa una separación de las curvas para las relaciones 1:1:1 y 1:1:2. Por otro lado, se observa un excelente ajuste de los datos con el modelo propuesto, como también una tendencia de las curvas Z_B a superponerse a pH entre 2 y 2,5, donde la formación de los complejos se hace independiente de la cantidad de ligando (aminoácido) empleada. La sucesiva separación de éstas curvas se atribuye a la gran cantidad de protones asociadas a la formación de las especies ternarias, ligando libre y complejos binarios que compiten con éstas. Para el caso de la relación $R = 1:2:1$ la curva se presenta más abajo que las mostradas en las relaciones anteriores, en este caso también se obtuvo un buen ajuste.

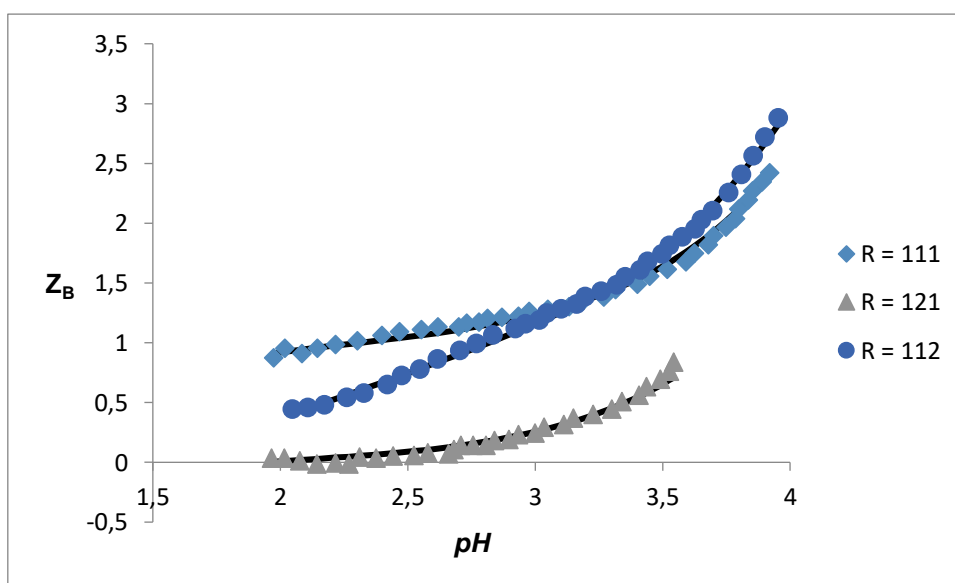


Figura 24. Gráfica de la función $Z_B(pH)$ del sistema $H^+ - Ni(II) - 8-HQ - Glu$ ($NaCl$ 1,0 M a $25^\circ C$).

La **figura 24** muestra un comportamiento parecido al caso anterior, se observa la separación de las curvas para $R = 1:1:1$ y $1:1:2$, con un excelente ajuste de los datos con el modelo propuesto. Hay una tendencia de las curvas a cruzarse a $pH = 3$, donde la formación de los complejos se hace independiente de la cantidad de ligando

(aminoácido) empleada. Esta separación de las curvas se atribuye a la gran cantidad de protones asociadas a la formación de las especies ternarias, ligando libre y complejos binarios que compiten con éstas. Para el caso de la relación $R = 1:2:1$ la curva se presenta más abajo que las mostradas en las relaciones anteriores, en este caso también se obtuvo un buen ajuste.

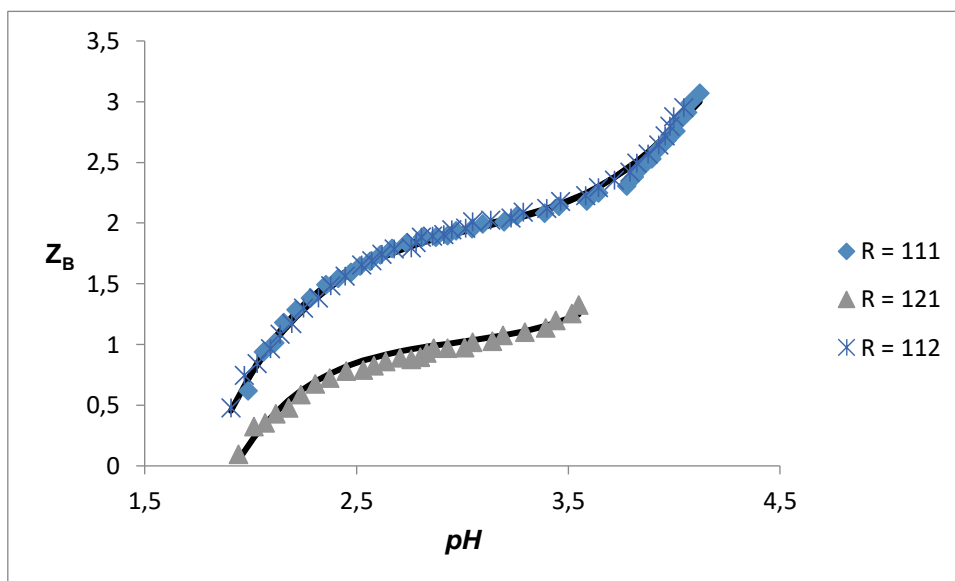


Figura 25. Gráfica de la función $Z_B(pH)$ del sistema $H^+-Ni(II)-8-HQ-Cys$ (NaCl 1,0 M a $25^\circ C$).

En la **figura 25**, las curvas para las relaciones $R = 1:1:1$ y $1:1:2$, se superponen completamente con un excelente ajuste de los datos con el modelo propuesto, lo que deduce que la formación de los complejos se hace independiente de la cantidad de ligando (aminoácido) empleada. Para el caso de la relación $R = 1:2:1$ la curva se presenta más abajo que las mostradas en las relaciones anteriores, en este caso también se obtuvo un buen ajuste.

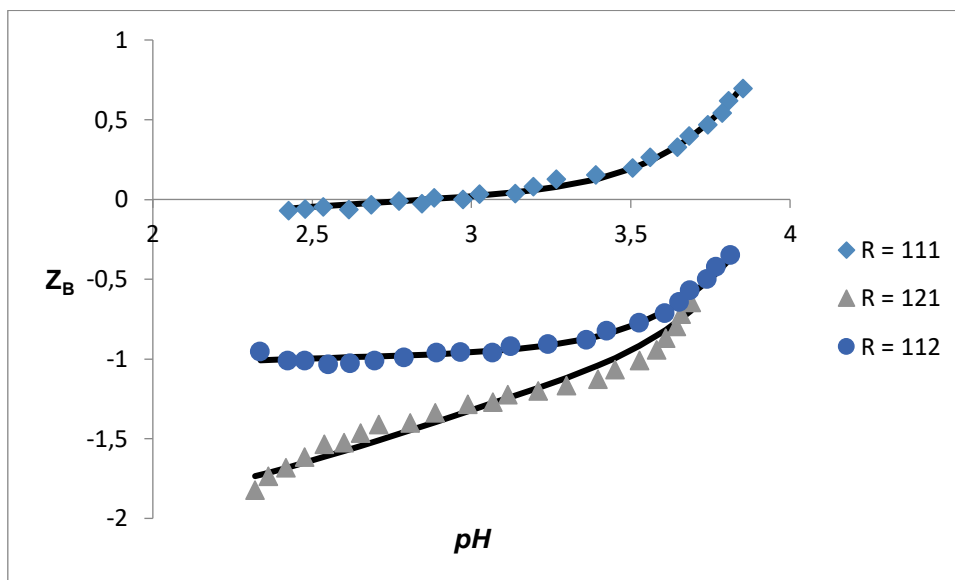


Figura 26. Gráfica de la función $Z_B(pH)$ del sistema $H^+-Ni(II)-8-HQ-His$ (NaCl 1,0 M a $25^\circ C$).

En la **figura 26**, las curvas para las relaciones $R = 1:1:1$ y $1:1:2$, muestran un comportamiento diferente a los datos en los sistemas anteriores. Valores negativos de Z_B , induce a pensar la formación de varias especies protonadas. Para el caso de la relación $R = 1:2:1$ la curva muestra un comportamiento similar al de los casos anteriores para esta relación.

A partir de los resultados obtenidos, **tabla 22**, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de las especies para todos los sistemas ternarios considerados, en las diferentes relaciones R empleadas.

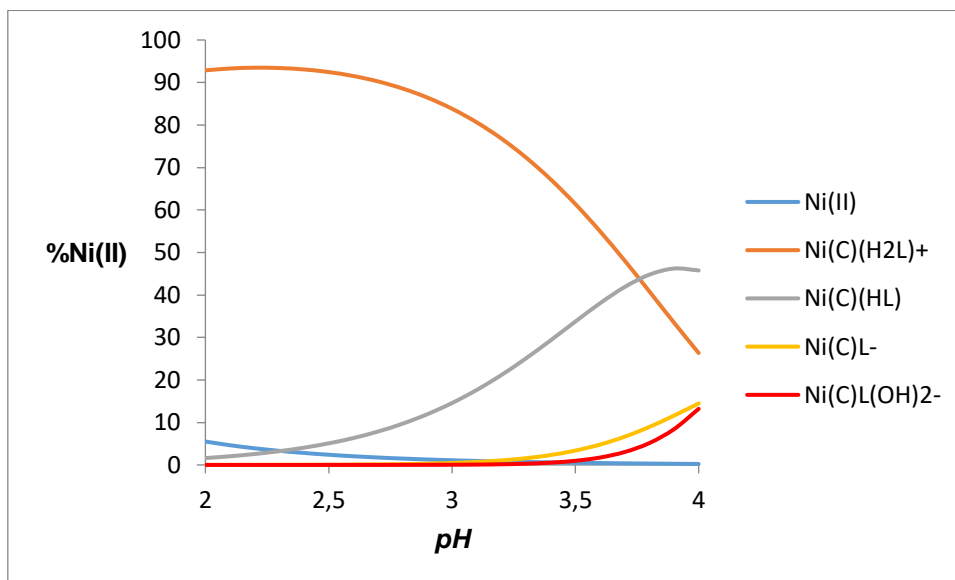


Figura 27. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+–Ni(II)–8-HQ–Asp$ (NaCl 1,0 M a 25°C). $B = 2mM$, $R = 1:1:1$. Nota: las cargas de los complejos se omiten por brevedad.

En la **Figura 27**, se observa que en el intervalo de valores de $2 \leq pH \leq 4$ y para la relación 1:1:1., el complejo más abundante es $[Ni(C)(H_2L)]^+$. La otra especie predominante es el complejo $Ni(C)(HL)$ en el intervalo de $3 \leq pH \leq 4$, el resto de los complejos se forman en pequeñas cantidades. Las **Figura 28** y **29** se muestran los diagramas de distribución de especies de este sistema para las relaciones $R = 1:1:2$ y $1:2:1$. No se observan cambios significativos en la abundancia de las especies al variar las relaciones R . No se observa la formación de complejos binarios.

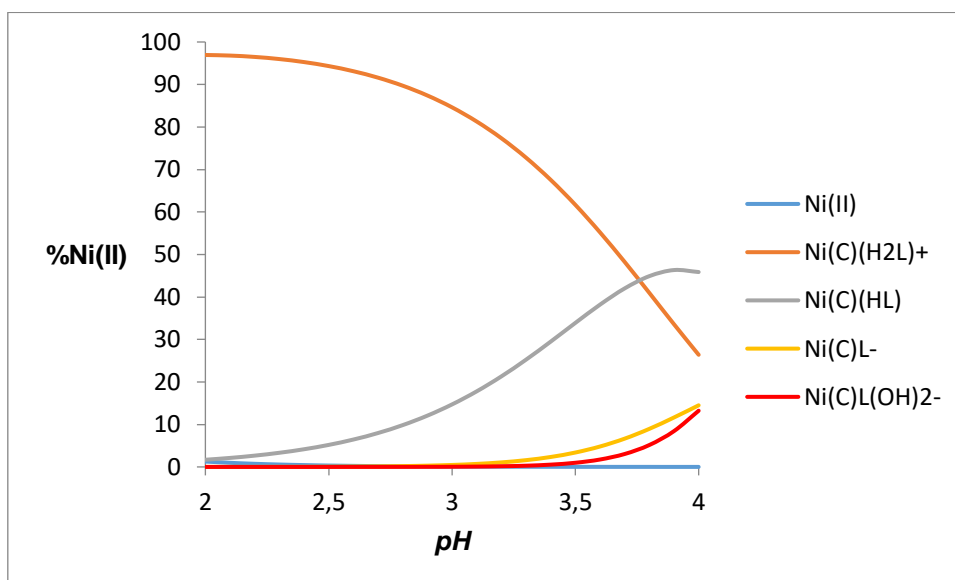


Figura 28. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-Ni(II)-8-HQ-Asp$ ($NaCl$ 1,0 M a 25°C). $B = 2mM$, $R = 1:1:2$.

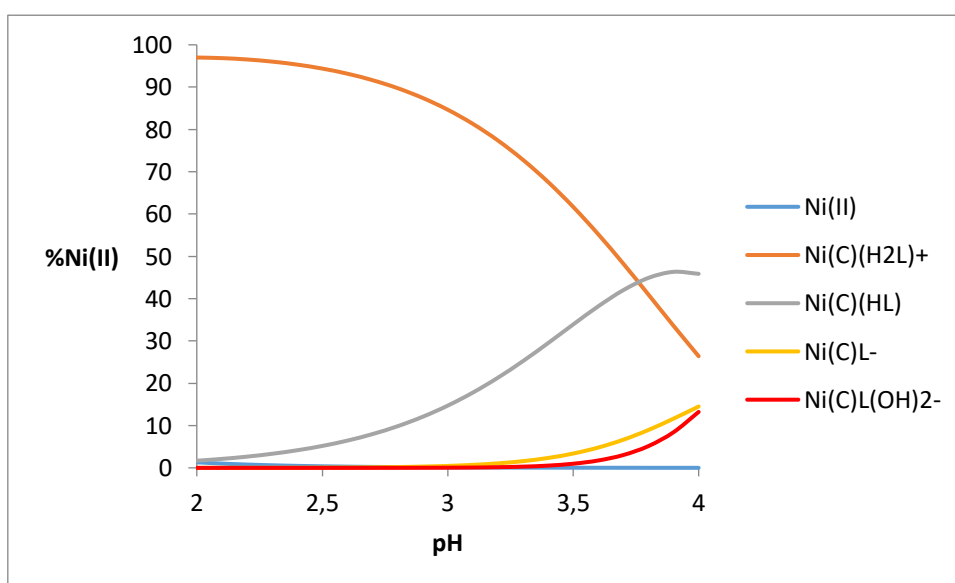


Figura 29. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-Ni(II)-8-HQ-Asp$ ($NaCl$ 1,0 M a 25°C). $B = 2mM$, $R = 1:2:1$.

En las **Figura 30 - 32**, se observan los correspondientes diagramas de distribución de especies del sistema $H^+Ni(II)-8-HQ-Glu$, para las relaciones $R = 1:1:1$, $1:1:2$ y $1:2:1$. El cambio de la relación R no afecta la formación de los complejos. En todos los diagramas puede observarse el predominio de la especie $[Ni(C)H_2L]^+$ en el rango de pH comprendido entre 2 y 4. La otra especie predominante es el complejo $Ni(C)(HL)$ en el intervalo de $3 \leq pH \leq 4$, el resto de los complejos se forman en pequeñas cantidades. En este sistema ternario no se formaron especies binarias.

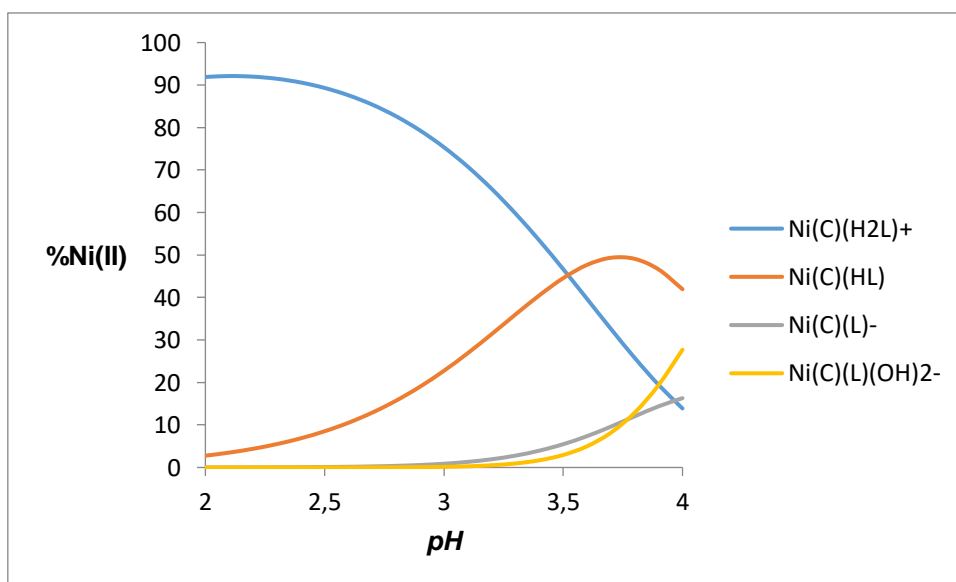


Figura 30. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+Ni(II)-8-HQ-Glu$ (NaCl 1,0 M a 25°C). $B = 2mM$, $R = 1:1:1$.

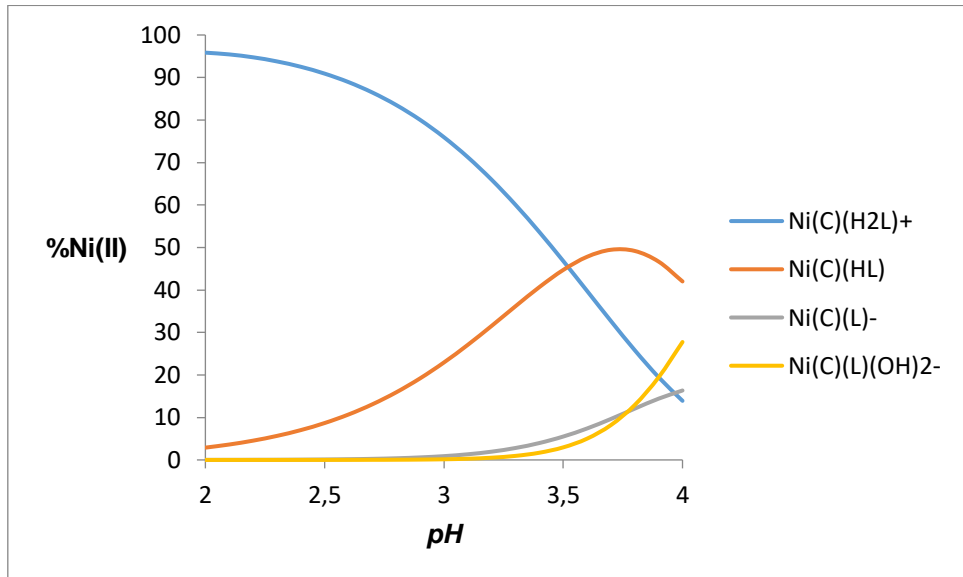


Figura 31. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+\text{-Ni(II)-8-HQ-Glu}$ (NaCl 1,0 M a 25°C). $B = 2\text{mM}$, $R = 1:1:2$.

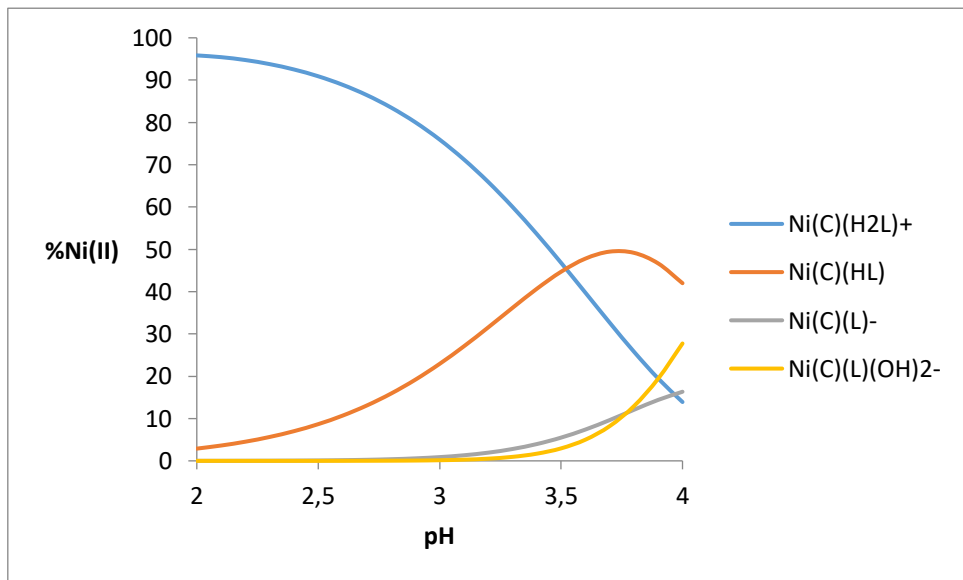


Figura 32. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+\text{-Ni(II)-8-HQ-Glu}$ (NaCl 1,0 M a 25°C). $B = 2\text{mM}$, $R = 1:2:1$.

En las **Figura 33** a la **35**, se muestran los correspondientes diagramas de distribución de las especies del sistema $H^+-Ni(II)-8-HQ-Cys$, para las relaciones $R = 1:1:1$, $1:1:2$ y $1:2:1$.

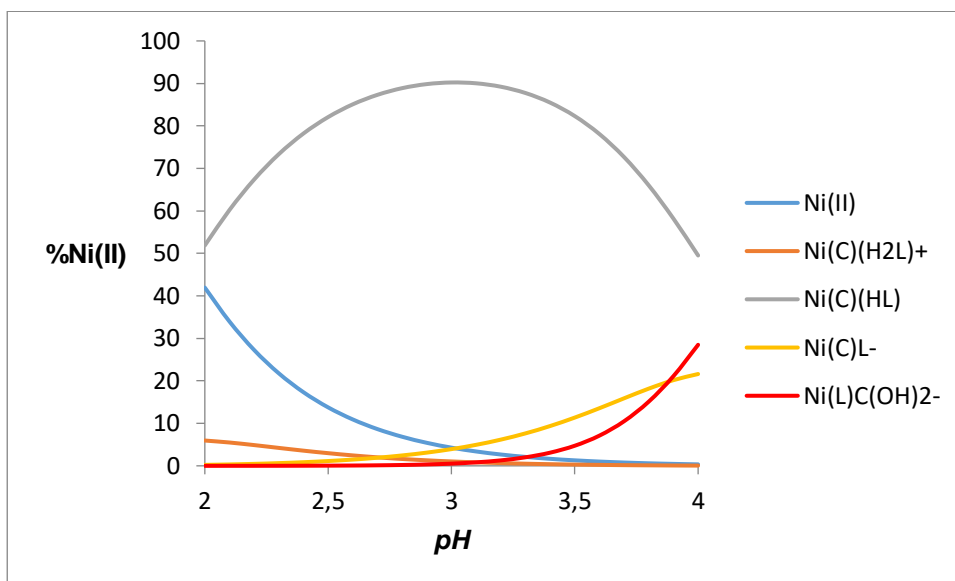


Figura 33. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-Ni(II)-8-HQ-Cys$ (NaCl 1,0 M a 25°C). B = 2mM, $R = 1:1:1$.

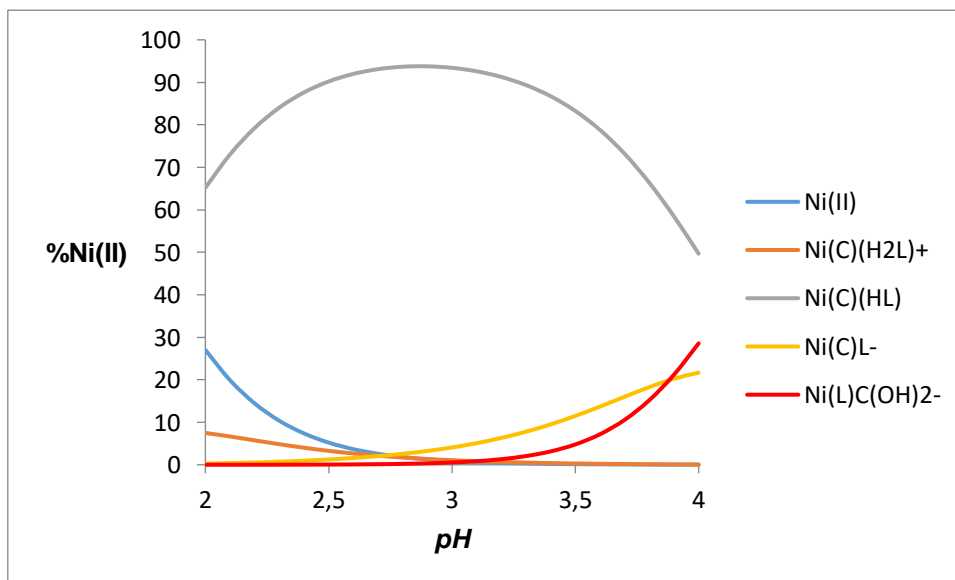


Figura 34. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-Ni(II)-8-HQ-Cys$ (NaCl 1,0 M a 25°C). B = 2mM, $R = 1:1:2$.

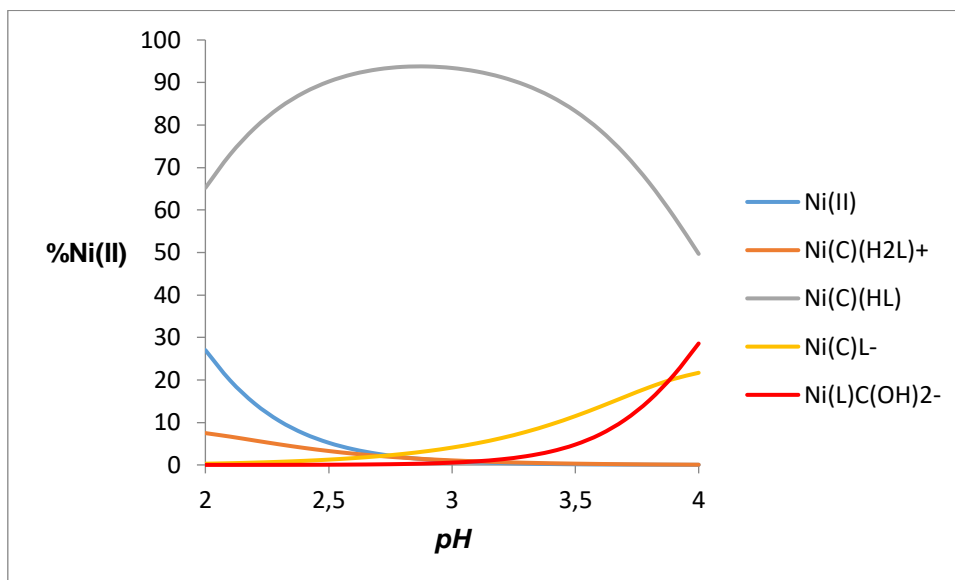


Figura 35. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+Ni(II)-8-HQ-Cys$ (NaCl 1,0 M a 25°C). $B = 2mM$, $R = 1:2:1$.

En los diagramas anteriores se observa que la especie predominante es el complejo ternario neutro $Ni(C)(HL)$, el cual es mayoritario en el intervalo $2 \leq pH \leq 4$, y su abundancia es independiente de la relación empleada, el resto de los complejos ternarios se forman en pequeñas cantidades y su proporción también es independiente de la relación R . En este sistema ternario no se formaron especies binarias.

Finalmente, las **figuras 36** a la **38** muestran los correspondientes diagramas de distribución de especies del sistema $H^+Ni(II)-8-HQ-His$, en el rango de $pH = 2 - 4$, para las relaciones $R = 1:1:1$, $1:1:2$ y $1:2:1$. Se puede observar que no se presenta cambios considerables en la proporción de los complejos al variar la relación R . No se observa la formación de complejos binarios en este sistema.

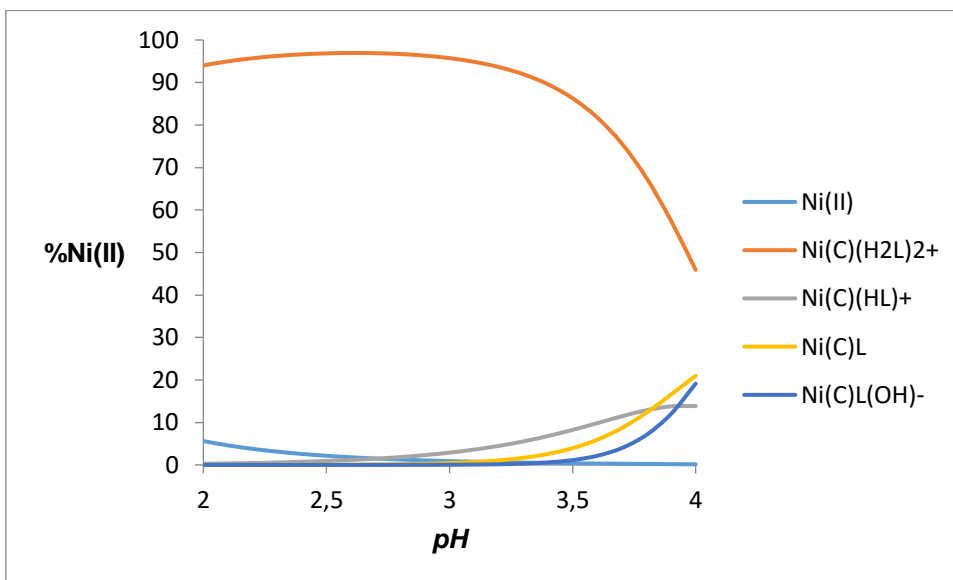


Figura 36. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-Ni(II)-8-HQ-His$ (NaCl 1,0 M a 25°C). $B = 2\text{mM}$, $R = 1:1:1$.

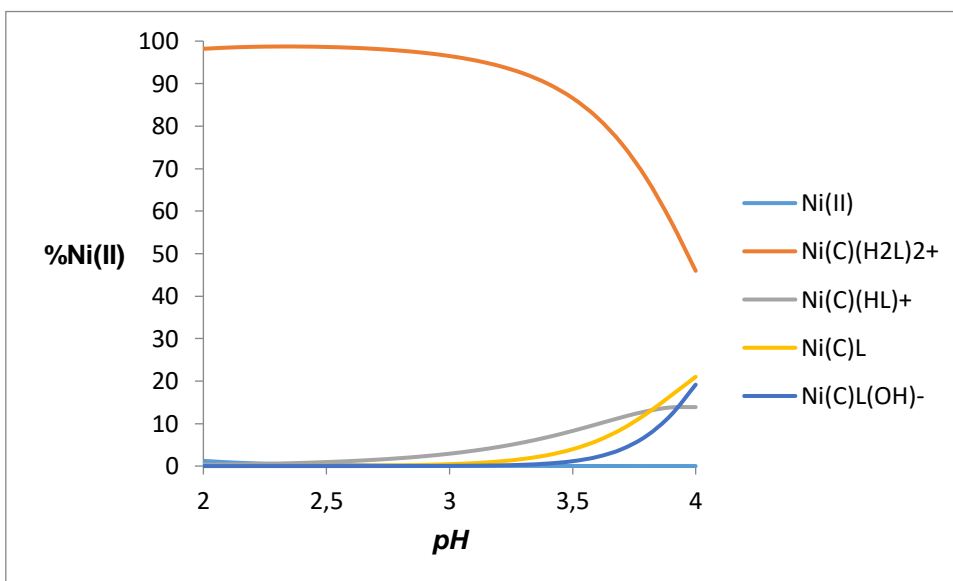


Figura 37. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-Ni(II)-8-HQ-His$ (NaCl 1,0 M a 25°C). $B = 2\text{mM}$, $R = 1:1:2$.

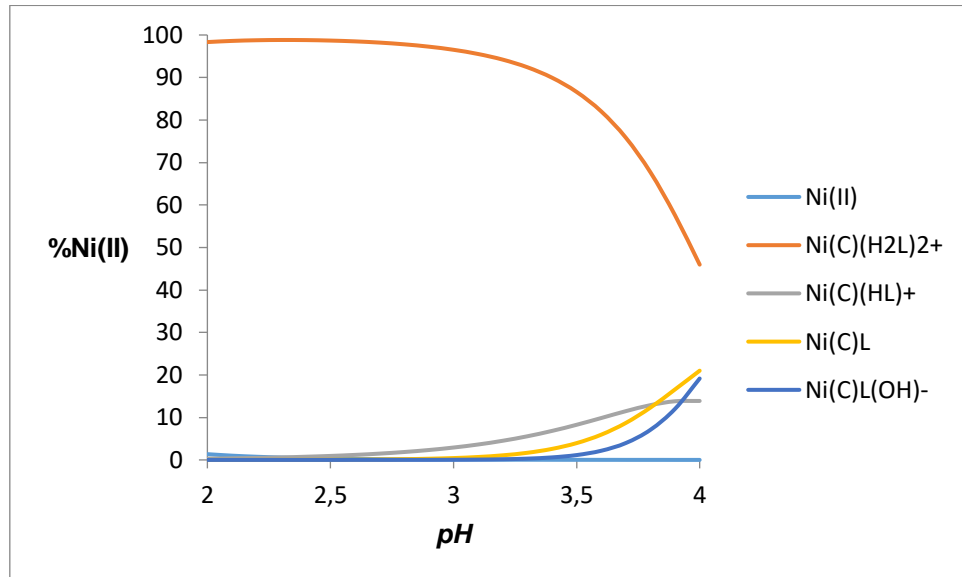


Figura 38. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{Ni(II)} - 8\text{-HQ} - \text{His}$ (NaCl 1,0 M a 25°C). $B = 2\text{mM}$, $R = 1:2:1$.

6 CONCLUSIONES

1. Fueron obtenidas las constantes de acidez y calculados los pK_a del ligando principal (8-hidroxiquinolina) y de los ligandos secundarios (ácido aspártico, ácido glutámico, cisteína e histidina) empleando medidas de fuerzas electromotrices NaCl 1,0 M a 25°C.
2. Los valores de pK_a de todos los ligandos son similares a los reportados en la bibliografía en las mismas condiciones.
3. Los pK_a calculados para la 8-HQ son $pK_{a1} = 5,85(5)$, $pK_{a2} = 9,67(5)$. Para el ácido aspártico: $pK_{a1} = 1,65(5)$, $pK_{a2} = 3,60(3)$, $pK_{a3} = 9,28(4)$. Para el ácido glutámico: $pK_{a1} = 2,20(3)$, $pK_{a2} = 4,17(2)$, $pK_{a3} = 9,16(3)$. Para la cisteína: $pK_{a1} = 1,88(2)$, $pK_{a2} = 8,01(1)$, $pK_{a3} = 9,97(2)$. Para la histidina: $pK_{a1} = 2,29(4)$, $pK_{a2} = 6,32(2)$, $pK_{a3} = 9,03(3)$.
4. Fue obtenida la especiación y las constantes de estabilidad de los complejos formados en el sistema ternario H^+ -Ni(II)-8-HQ-Asp. El modelo que mejor ajustó a los datos experimentales fue: $[Ni(C)H_2L]^+$, $Ni(C)HL$, $[Ni(C)L]^-$ y $[Ni(C)L(OH)]^{2-}$, empleando medidas de fuerzas electromotrices NaCl 1,0 M a 25°C.
5. Fue obtenida la especiación y las constantes de estabilidad de los complejos formados en el sistema ternario H^+ -Ni(II)-8-HQ-Glu. El modelo que mejor ajustó a los datos experimentales fue: $[Ni(C)H_2L]^+$, $Ni(C)HL$, $[Ni(C)L]^-$ y $[Ni(C)L(OH)]^{2-}$, empleando medidas de fuerzas electromotrices NaCl 1,0 M a 25°C.
6. Fue obtenida la especiación y las constantes de estabilidad de los complejos formados en el sistema ternario H^+ -Ni(II)-8-HQ-Cys. El modelo que mejor ajustó a los datos experimentales fue: $[Ni(C)H_2L]^+$, $Ni(C)HL$, $[Ni(C)L]^-$ y $[Ni(C)L(OH)]^{2-}$, empleando medidas de fuerzas electromotrices NaCl 1,0 M a 25°C.
7. Fue obtenida la especiación y las constantes de estabilidad de los complejos formados en el sistema ternario H^+ -Ni(II)-8-HQ-His. El modelo que mejor ajustó a

los datos experimentales fue: $[\text{Ni}(\text{C})\text{H}_2\text{L}]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{C})\text{HL}]^+$, $\text{Ni}(\text{C})\text{L}$ y $[\text{Ni}(\text{C})\text{L}(\text{OH})]^-$; empleando medidas de fuerzas electromotrices NaCl 1,0 M a 25°C.

8. La especiación obtenida para los sistemas H^+ -Ni(II)-8-HQ-Asp, H^+ -Ni(II)-8-HQ-Glu, H^+ -Ni(II)-8-HQ-Cys, es similar y sus constantes de formación son parecidas. No así con el sistema H^+ -Ni(II)-8-HQ-His, que presentó otro tipo de especies.
9. De los resultados obtenidos se deduce la buena capacidad coordinante de los aminoácidos al complejo binario Ni(II)-8-HQ.

7 BIBLIOGRAFÍA

- [1] T. Brown, H. LeMay, B. Bursten y J. Burdge, Química. La ciencia central. (9na Edición), México: Pearson, 2004.
- [2] F. Cotton y G. Wilkinson, «Chemistry of the transition elements. Nickel.,» de *ADVANCED INORGANIC CHEMISTRY A Comprehensive Text. 3rd Edition.*, U.S.A., Jhon Wiley and Sons, Inc., 1972, pp. 890-908.
- [3] A. Cronstedt, «Rön och försök, Gjorde Med en Malm-art från Los Kobolt Grufvor i Farila Socken och Helsingeland,» *Kongl. Svenska Veenskapas Academians Handlingar*, vol. 12, pp. 287-292, 1751.
- [4] G. Miessler y D. Tarr, Inorganic Chemistry (3rd Edition), PEARSON Prentice Hall, 2004.
- [5] Grupo Editorial Oceano, «Química. Los elementos químicos. Otros elementos ferroaleables.,» de *Enciclopedia Autodidáctica Oceano. Volumen 5.*, Barcelona, España, Ediciones Oceano, S.A., 1992, p. 1207.
- [6] G. Rayner-Canham, «Capitulo 19. Propiedades de los metales de transición. Níquel.,» de *Química Inorgánica Descriptiva. 2da Edición.*, México, Pearson Educación, 2000, pp. 485-487.
- [7] D. Perrin, «704. The hydrolysis of metal ions. Part IV. Nickel(II).,» *J. Chem. Soc.*, pp. 3644-3648, 1964.
- [8] K. Burkov, L. Lilič y L. Sillén, «Studies on the Hydrolysis of Metal Ions. 54. The Nickel Ion, Ni²⁺, in 3 M (Na)ClO₄ Medium.,» *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 19, pp. 14-30, 1965.

- [9] H. Ohtaki y G. Biederman, «Hydrolysis of Nickel(II) Ion in Aqueous 3M Sodium Chloride Medium,» *Bull. Chem.Soc.Japan*, vol. 44, nº 7, pp. 1822-1826, 1971.
- [10] K. Gayer y A. Garrett, «The Equilibria of Nickel Hydroxide, Ni(OH)₂, in Solutions of Hydrochloric Acid and Sodium Hydroxide at 25°,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 71, nº 9, p. 2973–2975, 1949.
- [11] L. Veliz, J. Martínez, M. Araujo, F. Brito, G. Lubes, M. Rodríguez y V. Lubes, «Estudio de la hidrólisis del ion Niquel(II) y de la formación de los complejos de Niquel(II) con los ácidos Picolínico y Dipicolínico en NaCl 1,0 mol.dm⁻³ a 25°C,» *Avances en Química (ULA)*, vol. 6, nº 1, pp. 3-8, 2011.
- [12] G. Kolski, N. Kildahl y D. Margerum, «Kinetics of the acid decomposition of the hydroxynickel(II) tetramer,» *Inorg. Chem.*, vol. 8, nº 6, p. 1211–1215, 1969.
- [13] T. Kawai, H. Otsuka y H. Ohtaki, «Ionic Equilibria in Mixed Solvents. X. Hydrolysis of Nickel(II) Ion in Dioxane-Water Mixtures,» *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 46, nº 12, pp. 3753-3756, 1973.
- [14] V. Oliveri y G. Vecchio, «8-Hydroxyquinolines in medicinal chemistry: A structural perspective,» *European Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 120, p. 252–274, 2016.
- [15] J. Clayden, N. Greevs, S. Warren y P. Wothers, «Aromatic heterocycles 2: synthesis,» de *ORGANIC CHEMISTRY*, Oxford University Press, 2001, p. 1211.
- [16] D. Skoog, F. J. Holler y T. Nieman, «Espectrometría de luminiscencia molecular,» de *Principios de Análisis Instrumental (Quinta Edición)*, Madrid, McGrawHill, 2001, pp. 399-400.
- [17] A. Albert, M. Gibson y S. Rubbo, «The Influence of Chemical Constitution on AntiBacterial Activity. Part VI: The Bactericidal Action of 8-Hydroxyquinoline (Oxine),» *British Journal of Experimental Pathology*, vol. XXXIV, pp. 119-130, 1953.

- [18] A. Albert, A. Hampton, F. Selbie y R. Simon, «The Influence of Chemical Constitution on Antibacterial Activity. Part VII: the Site of Action of 8-Hydroxy-Quinoline (Oxine),» *British Journal of Experimental Pathology*, vol. XXXV, pp. 7584, 1954.
- [19] A. Albert, S. Rubbo, R. Goldacre y B. Balfour, «The influence of chemical constitution on antibacterial activity. Part III: A study of 8-hydroxyquinoline (oxine) and related compounds,» *British Journal of Experimental Pathology*, vol. XXVIII, nº 2, pp. 69-87, 1947.
- [20] S. Zhai, L. Yang, Q. Cui, Y. Sun, Q. Dou y B. Yan, «Tumor cellular proteasome inhibition and growth suppression by 8-hydroxyquinoline and clioquinol requires their capabilities to bind copper and transport copper into cells,» *British Journal of Experimental Pathology*, vol. XV, pp. 259-269, 2010.
- [21] P. Leanderson y C. Tagesson, «Iron bound to the lipophilic iron chelator, 8hydroxyquinoline, causes DNA strand breakage,» *Carcinogenesis*, vol. XVII, pp. 545-550, 1996.
- [22] H. Kaneko y K. Ueno, «The Synthesis of 2-Alkyl-8-hydroxyquinolines and Their Chelating Behavior with Metal Ions,» *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. XXXIX, pp. 1910-1915, 1966.
- [23] H. Irving y H. Rossotti, «The stabilities of some metal complexes of 8hydroxyquinoline and related substances,» *J. Chem. Soc.*, pp. 2910-2918, 1954.
- [24] R. Stevenson y H. Freiser, «Tridentate ligands derived from substitution in the methyl group of 8-hydroxyquinoline,» *Anal. Chem.*, vol. XXXIX, pp. 1354-1358, 1967.

- [25] A. Bludimir, N. Humbert, M. Elhabiri, I. Osinska, M. Birus y A. Albrecht-Gary, «Hydroxyquinoline based binders: Promising ligands for chelatotherapy,» *J. Inorg. Biochem*, vol. CV, pp. 490-496, 2011.
- [26] F. A. Carey, «Aminoácidos, péptidos y proteínas,» de *Química Orgánica (Sexta Edición)*, México, McGrawHill, 2006, pp. 1122-1171.
- [27] R. Morrison y R. Boyd, «Aminoácidos y proteínas,» de *Química Orgánica (5ta Edición)*, México, Addison Wesley Iberoamericana SA, 1990, pp. 1323-1356.
- [28] A. L. Lehninger, *Principios de Bioquímica (5ta Edición)*, Omega, 2006, pp. 71-81.
- [29] J. Berzelius, «Racines,» de *Traité De Chimie*, Bruselas, A. Wahlen et Cie, 1838, p. 81.
- [30] T. G. Solomons y C. B. Fryhle, «Amino Acids and Proteins,» de *Organic Chemistry (Tenth Edition)*, U.S.A., JOHN WILEY & SONS, INC., 2011, pp. 1084-1103.
- [31] 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.,» Facultad de Ciencias (UCV), Caracas, 2011.
- [32] J. Cruywagen, B. Heyns y E. Rohwer, «Molybdenum(VI) complex formation. Part 6. Reactions with aspartate in 1.0 mol dm⁻³ sodium chloride medium at 25 °C,» *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, pp. 1713-1717, 1993.
- [33] E. Bottari, M. Festa y R. Jasionowska, «Copper(II) complexes with aspartate and glutamate,» *Polyhedron*, vol. 8, nº 8, pp. 1019-1027, 1989.
- [34] M. Centeno, «ESPECIACIÓN DE LOS COMPLEJOS TERNARIOS DE NÍQUEL(II)ÁCIDO PICOLÍNICO CON LOS AMINOÁCIDOS ÁCIDO ASPÁRTICO,

ÁCIDO GLUTÁMICO, HISTIDINA Y CISTEÍNA ESTUDIADOS MEDIANTE MEDIDAS DE EMF(H) EN NaCl 1,0 M A 25°C,» Facultad de Ciencias, UCV, Caracas, 2011.

- [35] R. Plimmer y F. Hopkins, «The Chemical Constitution of the Protein. Part I. Analysis,» de *Monographs on biochemistry.* , Londres, LONGMANS, GREEN AND CO., 1908, p. 114.
- [36] 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,» Facultad de Ciencias (UCV), Caracas, 2011.
- [37] J. Blackburn y M. M. Jones, «Stereoselectivity in the metal complex catalyzed hydrolysis of amino acid esters — III Distribution equilibria,» *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 35, nº 5, pp. 1605-1620, 1973.
- [38] E. Bottari y M. Festa, «On the behaviour of cysteine as ligand of cadmium(II),» *Talanta*, vol. 44, nº 10, p. 1705–1718, 1997.
- [39] H. Vickery y C. Leavenworth, « ON THE SEPARATION OF HISTIDINE AND ARGinine IV. THE PREPARATION OF HISTIDINE,» *Journal of Biological Chemistry*, vol. 78, nº 3, pp. 627-635, 1928.
- [40] A. Mroze, J. Karolak-Wojciechowska y K. Kieć-Kononowicz, «Five-membered heterocycles. Part III. Aromaticity of 1,3-imidazole in 5+n hetero-bicyclic molecules,» *Journal of Molecular Structure*, vol. 655, nº 3, p. 397–403, 2003.
- [41] V. Oliveri, M. Viale, C. Aiello y G. Vecchio, «New 8-hydroxyquinoline galactosides. The role of the sugar in the,» *J. Inorg. Biochem*, vol. CXLII, pp. 101-108, 2015.

- [42] M. Di Viara, C. Bazzicalupi, P. Orioli, L. Messori, B. Bruni y P. Zatta, «Clioquinol, a drug for Alzheimer's disease specifically interfering with brain metal metabolism: structural characterization of its zinc (II) and copper (II) complexes,» *Inorg. Chem*, vol. XLIII, pp. 4795-3797, 2004.
- [43] C. Sgarlata, V. Oliveri y J. Spencer, «A 8-Hydroxyquinoline Cyclodextrin Conjugate as an Efficient Chelating Agent for Cobalt(II) and Nickel(II) in Neutral Aqueous Solution,» *Eur. J. Inorg. Chem*, vol. XXXVI, pp. 5886-5891, 2015.
- [44] A. Martell y R. Smith, «IV Azines,» de *Critical stability constants Volume 2: Amines*, New York, Plenum Press, 1974, pp. 222-234.
- [45] S. Chaberek y A. Martell, «Stability of Metal Chelates. III. Iminopropionic-acetic and Aspartic Acids,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 74, nº 23, p. 6021–6025, 1952.
- [46] V. Jokl, «Studium der komplexverbindungen in lösung mittels papierelektrophorese: II. Elektrophoretische beweglichkeit und stabilität der einkernigen komplexe,» *Journal of Chromatography*, vol. 14, pp. 71-78, 1964.
- [47] V. Vasilev, G. Zaitseva y N. Provorova, *Zhurnal neorganicheskoi khimii*, vol. 49, p. 2608, 1979.
- [48] P. Morris y R. Bruce Martin, «Stereoselective formation of cobalt(II), nickel(II) and zinc(II) chelates of histidine.,» *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, vol. 32, nº 9, pp. 2891-2897, 1970.
- [49] D. Ismailov, A. Borisova, I. Savich y V. Spitsin, «Potentiometric study of nickel formed by amino-acids and dipeptides,» *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, vol. 207, nº 3, p. 651, 1972.
- [50] F. Basolo y R. Johnson, «Estabilidad de iones complejos,» de *Química de los compuestos de coordinación*, Barcelona, España., Reverté, S.A., 1967, pp. 111134.

- [51] C. Guldberg y P. Waage, «Studier over Affiniteten,» *Forhandlinger i VidenskabsSelskabet i Christiana*, pp. 35-45, 1864.
- [52] D. Harris, *Análisis químico cuantitativo* (3ra edición), Barcelona: Reverté, S.A., 1992.
- [53] H. Meissner y J. Tester, «Activity Coefficients of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions,» *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 11, nº 1, p. 128–133, 1972.
- [54] J. Martinez, «J. D. Martínez, “Estudio de la formación de complejos de valencia mixta con algunos aminoácidos” Trabajo de ascenso a la categoría de Asistente.,» Facultad de Ciencias. Escuela de Química, UCV, Caracas, 2010.
- [55] G. Bidermann y L. Sillén, *Arkiv Kemi*, vol. 5, p. 425, 1953.
- [56] A. Serio, «Disociación de los vanadatos en medio alcalino por medio de medidas de emf(H), TEG.,» Facultad de Ciencias, UCV, Caracas, 1986.
- [57] G. Gran. *Analyst* 77, p 661. (1952).

8 ANEXOS

A continuación, se muestran para cada experimento realizado en el marco del estudio de los sistemas H^+ -ligando, una primera tabla que contiene los valores de las lecturas de potencial observadas con respecto al volumen de titulante añadido para la determinación de E_0 y j en una calibración preliminar, y una segunda tabla en la que se muestran los valores calculados de pH , Z y Z^* con respecto al volumen de titulante añadido y la lectura de potencial observado. Por razones de practicidad, para cada sistema ternario solo se incluye una tabla que muestra los valores de las lecturas de potencial observadas con respecto al volumen de titulante añadido en el ámbito de la determinación de E_0 y j en la calibración preliminar.

- **Estudio del sistema H^+ -8-HQ**

- **Experimento 1**

Calibración (determinación de E_0 y j)

V{OH} (mL)	E (mV)	V{OH} (mL)	E (mV)	V{OH} (mL)	E (mV)
0,0	310,1	6,0	291,1	12,0	254,5
2,0	304,5	8,0	282,7	14,0	213,5
4,0	298,2	10,0	271,8	14,5	117,1

V{OH} (mL)	E (mV)	pH	Htot	Z	Z*
11,2	84,4	5,3941	4,6864	-0,8349	-0,7421
11,3	81,7	5,4397	4,4992	-0,8030	-0,7215
11,4	78,1	5,5006	4,3126	-0,7711	-0,6925
11,5	74,3	5,5648	4,1267	-0,7393	-0,6601
11,6	72,6	5,5935	3,9414	-0,7074	-0,6451
11,7	69,4	5,6476	3,7568	-0,6755	-0,6161
11,8	67,4	5,6814	3,5729	-0,6435	-0,5975
11,9	64,5	5,7305	3,3896	-0,6116	-0,5701
12,0	61,5	5,7812	3,2070	-0,5797	-0,5412
12,1	57,9	5,8420	3,0250	-0,5478	-0,5063

12,2	56,0	5,8741	2,8436	-0,5159	-0,4878
12,3	52,9	5,9266	2,6629	-0,4840	-0,4577
12,4	50,3	5,9705	2,4828	-0,4520	-0,4327
12,5	46,3	6,0381	2,3034	-0,4201	-0,3949
12,6	40,1	6,1429	2,1246	-0,3882	-0,3388
12,7	35,7	6,2173	1,9464	-0,3563	-0,3015
12,9	30,3	6,3086	1,5919	-0,2924	-0,2591
13,0	27,8	6,3509	1,4155	-0,2605	-0,2408
13,1	22,5	6,4405	1,2398	-0,2285	-0,2049
13,2	19,6	6,4895	1,0647	-0,1966	-0,1870
13,3	13,1	6,5994	0,8902	-0,1647	-0,1513
13,4	4,4	6,7464	0,7163	-0,1327	-0,1122
13,5	-3,9	6,8867	0,5430	-0,1008	-0,0831
13,6	-10,1	6,9916	0,3703	-0,0689	-0,0657
13,7	-17,6	7,1183	0,1982	-0,0369	-0,0487
13,8	-39,0	7,4801	0,0266	-0,0050	-0,0166
13,9	-55,8	7,7641	-0,1443	0,0268	0,0002
14,0	-87,4	8,2983	-0,3146	0,0585	0,0373
14,1	-103,3	8,5671	-0,4844	0,0900	0,0714
14,2	-110,0	8,6803	-0,6536	0,1217	0,0917
14,3	-120,5	8,8578	-0,8222	0,1531	0,1329
14,4	-127,6	8,9779	-0,9903	0,1846	0,1685
14,5	-133,8	9,0827	-1,1577	0,2159	0,2054
14,6	-136,7	9,1317	-1,3246	0,2475	0,2245
14,7	-139,2	9,1740	-1,4910	0,2792	0,2420
14,8	-143,6	9,2483	-1,6568	0,3105	0,2749
14,9	-145,7	9,2838	-1,8220	0,3421	0,2915
15,0	-149,8	9,3531	-1,9867	0,3732	0,3256
15,1	-153,5	9,4157	-2,1508	0,4044	0,3581
15,2	-155,3	9,4461	-2,3143	0,4359	0,3743
15,3	-158,6	9,5019	-2,4774	0,4669	0,4049
15,4	-160,3	9,5306	-2,6398	0,4984	0,4210
15,5	-163,4	9,5830	-2,8018	0,5293	0,4507
15,6	-166,4	9,6338	-2,9632	0,5601	0,4797
15,7	-168,0	9,6608	-3,1240	0,5914	0,4953
15,8	-170,5	9,7031	-3,2844	0,6223	0,5196

○ **Experimento 2**

Calibración (determinación de E_o y j)

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)
0,0	317,0	6,0	297,8	12,0	263,2
2,0	311,5	8,0	289,5	14,0	228,2
4,0	305,4	10,0	278,5	14,5	200,7

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	pH	Htot	Z	Z*
11,6	97,6	5,3029	4,6826	-0,8400	-0,7802
11,7	94,6	5,3536	4,4967	-0,8082	-0,7595
11,8	91,6	5,4044	4,3114	-0,7763	-0,7375
12,1	87,1	5,4804	3,7596	-0,6806	-0,7022
12,3	83,1	5,5480	3,3950	-0,6168	-0,6687
12,5	77,8	5,6376	3,0329	-0,5530	-0,6215
12,6	74,9	5,6867	2,8528	-0,5211	-0,5946
12,7	71,4	5,7458	2,6733	-0,4892	-0,5614
12,8	68,2	5,7999	2,4945	-0,4573	-0,5305
12,9	65,5	5,8456	2,3163	-0,4253	-0,5042
13,0	61,7	5,9098	2,1387	-0,3934	-0,4673
13,1	58,5	5,9639	1,9617	-0,3615	-0,4364
13,2	55,1	6,0214	1,7853	-0,3296	-0,4041
13,3	51,4	6,0839	1,6096	-0,2977	-0,3700
13,4	46,4	6,1685	1,4344	-0,2657	-0,3258
13,5	41,7	6,2479	1,2599	-0,2338	-0,2869
13,6	37,1	6,3257	1,0859	-0,2019	-0,2516
13,7	31,0	6,4288	0,9126	-0,1700	-0,2094
13,8	25,4	6,5235	0,7399	-0,1380	-0,1753
13,9	19,4	6,6249	0,5677	-0,1061	-0,1438
14,0	8,1	6,8159	0,3961	-0,0742	-0,0969
14,1	-12,6	7,1658	0,2251	-0,0423	-0,0433
14,2	-42,2	7,6662	0,0547	-0,0104	-0,0053
14,3	-82,9	8,3542	-0,1151	0,0212	0,0431
14,4	-95,2	8,5622	-0,2843	0,0528	0,0706

14,5	-104,3	8,7160	-0,4530	0,0844	0,0989
14,6	-114,4	8,8867	-0,6211	0,1158	0,1409
14,7	-123,3	9,0372	-0,7886	0,1470	0,1887
14,8	-132,2	9,1876	-0,9556	0,1779	0,2478
14,9	-136,7	9,2637	-1,1220	0,2092	0,2820
15,0	-140,8	9,3330	-1,2878	0,2404	0,3155
15,1	-144,8	9,4006	-1,4531	0,2715	0,3501
15,2	-148,0	9,4547	-1,6179	0,3027	0,3790
15,3	-152,1	9,5240	-1,7820	0,3335	0,4173
15,4	-154,8	9,5697	-1,9457	0,3645	0,4430
15,6	-158,9	9,6390	-2,2713	0,4269	0,4827
15,7	-163,5	9,7168	-2,4333	0,4569	0,5275
15,8	-166,3	9,7641	-2,5948	0,4874	0,5546
15,9	-168,7	9,8047	-2,7557	0,5180	0,5775
16,0	-171,3	9,8486	-2,9161	0,5484	0,6020
16,1	-173,1	9,8790	-3,0760	0,5791	0,6187
16,2	-175,9	9,9264	-3,2354	0,6090	0,6440
16,3	-176,1	9,9298	-3,3942	0,6407	0,6458
16,5	-182,3	10,0346	-3,7103	0,6991	0,6989
16,7	-187,7	10,1259	-4,0243	0,7570	0,7412
16,8	-190,3	10,1698	-4,1805	0,7855	0,7602
16,9	-193,6	10,2256	-4,3363	0,8126	0,7828
17,0	-196,2	10,2695	-4,4915	0,8403	0,7995
17,1	-199,5	10,3253	-4,6462	0,8661	0,8193

- **Estudio del sistema H⁺-Asp**

- **Experimento 1**

Calibración (determinación de E_o y j)

V{OH} (mL)	E (mV)	V{OH} (mL)	E (mV)	V{OH} (mL)	E (mV)
0,0	313,2	6,0	293,3	12,0	258,5
2,0	306,1	8,0	284,8	14,0	232,2
4,0	300,4	10,0	274,1	14,5	189,6

V{OH} (mL)	E (mV)	pH	Htot	Z	Z'
0,0	273,0	1,7260	21,9426	-0,4489	-0,4440
1,0	269,6	1,7826	19,2669	-0,4036	-0,4100
2,0	265,7	1,8475	16,7064	-0,3720	-0,3715
3,0	261,5	1,9175	14,2536	-0,3287	-0,3309
4,0	256,8	1,9960	11,9020	-0,2811	-0,2869
4,5	254,1	2,0412	10,7622	-0,2616	-0,2623
5,0	251,2	2,0898	9,6454	-0,2398	-0,2367
5,5	248,0	2,1435	8,5509	-0,2184	-0,2093
6,0	244,5	2,2022	7,4781	-0,1941	-0,1805
6,5	240,4	2,2711	6,4264	-0,1747	-0,1480
7,0	236,2	2,3418	5,3951	-0,1389	-0,1162
7,4	232,5	2,4040	4,5843	-0,1063	-0,0893
7,8	228,8	2,4663	3,7860	-0,0617	-0,0631
8,1	225,0	2,5304	3,1952	-0,0415	-0,0368
8,4	221,4	2,5910	2,6111	-0,0079	-0,0122
8,7	217,6	2,6551	2,0336	0,0305	0,0137
9,0	212,6	2,7395	1,4625	0,0615	0,0479
9,2	209,8	2,7867	1,0854	0,0943	0,0675
9,4	206,3	2,8458	0,7111	0,1234	0,0924
9,6	202,9	2,9032	0,3395	0,1576	0,1173
9,8	198,4	2,9792	-0,0294	0,1875	0,1516
9,9	196,1	3,0180	-0,2128	0,2041	0,1698
10,0	194,0	3,0535	-0,3955	0,2232	0,1869
10,1	191,5	3,0957	-0,5775	0,2412	0,2077
10,2	189,1	3,1362	-0,7589	0,2608	0,2282
10,3	187,9	3,1565	-0,9397	0,2872	0,2387
10,5	183,2	3,2359	-1,2992	0,3310	0,2811
10,7	178,0	3,3238	-1,6561	0,3765	0,3302
10,9	174,0	3,3914	-2,0104	0,4285	0,3694
11,1	168,3	3,4875	-2,3621	0,4783	0,4266
11,2	165,4	3,5366	-2,5371	0,5042	0,4561
11,3	162,5	3,5856	-2,7114	0,5307	0,4856
11,4	159,7	3,6329	-2,8850	0,5579	0,5140
11,5	156,6	3,6853	-3,0581	0,5852	0,5451
11,6	153,5	3,7377	-3,2306	0,6130	0,5758
11,7	150,1	3,7952	-3,4024	0,6409	0,6085

11,8	148,5	3,8222	-3,5736	0,6712	0,6236
11,9	143,0	3,9152	-3,7442	0,6979	0,6732
12,0	139,2	3,9795	-3,9142	0,7269	0,7053
12,1	137,0	4,0166	-4,0836	0,7573	0,7230
12,2	132,5	4,0927	-4,2525	0,7865	0,7570
12,3	128,3	4,1637	-4,4207	0,8163	0,7861
12,4	122,8	4,2567	-4,5883	0,8458	0,8201
12,5	116,5	4,3632	-4,7553	0,8756	0,8536
12,6	108,9	4,4917	-4,9218	0,9055	0,8870
12,7	99,1	4,6573	-5,0877	0,9356	0,9201
12,8	84,1	4,9109	-5,2530	0,9658	0,9538
12,9	70,9	5,1341	-5,4177	0,9968	0,9719
13,0	-21,8	6,7011	-5,5818	1,0274	1,0018
13,1	-94,6	7,9318	-5,7454	1,0592	1,0428
13,2	-118,3	8,3324	-5,9084	1,0908	1,1011
13,3	-129,5	8,5218	-6,0708	1,1225	1,1482
13,4	-133,9	8,5961	-6,2327	1,1543	1,1712
13,5	-144,5	8,7753	-6,3940	1,1858	1,2378
13,6	-147,9	8,8328	-6,5548	1,2176	1,2626
13,7	-153,1	8,9207	-6,7150	1,2492	1,3036
13,8	-158,0	9,0035	-6,8747	1,2807	1,3454
13,9	-162,5	9,0796	-7,0338	1,3122	1,3860
14,0	-166,2	9,1422	-7,1924	1,3438	1,4207
14,1	-168,1	9,1743	-7,3504	1,3755	1,4388
14,2	-171,8	9,2368	-7,5079	1,4069	1,4745
14,4	-178,9	9,3569	-7,8213	1,4695	1,5435
14,5	-182,6	9,4194	-7,9772	1,5007	1,5789
14,6	-186,0	9,4769	-8,1326	1,5318	1,6108
14,7	-187,8	9,5073	-8,2874	1,5632	1,6273
14,8	-192,6	9,5885	-8,4417	1,5936	1,6699
14,9	-194,3	9,6172	-8,5955	1,6250	1,6843
15,0	-197,7	9,6747	-8,7488	1,6556	1,7122
15,1	-200,5	9,7220	-8,9016	1,6862	1,7340
15,2	-204,1	9,7829	-9,0538	1,7163	1,7605
15,3	-207,7	9,8437	-9,2056	1,7462	1,7850
15,4	-211,3	9,9046	-9,3568	1,7757	1,8077
15,5	-215,2	9,9705	-9,5076	1,8046	1,8302
15,6	-217,4	10,0077	-9,6578	1,8345	1,8420

15,7	-221,3	10,0736	-9,8075	1,8626	1,8611
15,8	-225,7	10,1480	-9,9568	1,8894	1,8804
15,9	-229,9	10,2190	-10,1055	1,9155	1,8965
16,0	-233,9	10,2866	-10,2538	1,9409	1,9101
16,1	-238,3	10,3610	-10,4016	1,9643	1,9232
16,2	-240,5	10,3982	-10,5488	1,9914	1,9290

○ **Experimento 2**

Calibración (determinación de E_0 y j)

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)
0,0	314,4	6,0	295,7	12,0	260,0
2,0	308,9	8,0	287,5	14,0	222,8
4,0	302,7	10,0	276,1	14,5	183,1

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	pH	H _{tot}	Z	Z*
0,0	275,5	1,7202	22,5582	-0,5006	-0,4475
1,0	272,5	1,7660	19,8690	-0,3974	-0,4200
2,0	268,2	1,8323	17,2955	-0,3846	-0,3805
2,5	266,1	1,8650	16,0498	-0,3619	-0,3613
3,0	264,3	1,8932	14,8303	-0,3107	-0,3449
4,0	259,2	1,9737	12,4668	-0,2861	-0,2992
4,5	257,0	2,0088	11,3212	-0,2386	-0,2799
5,0	253,9	2,0585	10,1988	-0,2310	-0,2532
5,5	250,8	2,1084	9,0988	-0,2093	-0,2271
6,0	247,4	2,1635	8,0206	-0,1871	-0,1994
6,5	243,6	2,2254	6,9635	-0,1652	-0,1694
7,0	238,8	2,3040	5,9270	-0,1584	-0,1331
7,5	234,4	2,3764	4,9104	-0,1176	-0,1011
8,0	228,9	2,4673	3,9131	-0,0846	-0,0627
8,4	223,3	2,5604	3,1289	-0,0638	-0,0246
8,7	219,3	2,6269	2,5485	-0,0320	0,0023

9,0	214,0	2,7154	1,9746	-0,0083	0,0381
9,2	211,8	2,7521	1,5955	0,0299	0,0531
9,5	206,1	2,8476	1,0322	0,0671	0,0931
9,7	201,3	2,9281	0,6602	0,0902	0,1284
9,9	198,7	2,9717	0,2908	0,1352	0,1482
10,0	194,3	3,0457	0,1072	0,1383	0,1831
10,2	192,1	3,0827	-0,2581	0,1899	0,2012
10,3	189,2	3,1315	-0,4398	0,2067	0,2258
10,4	186,1	3,1837	-0,6208	0,2242	0,2530
10,5	183,8	3,2224	-0,8011	0,2465	0,2737
10,6	181,2	3,2662	-0,9808	0,2685	0,2978
10,7	178,6	3,3100	-1,1598	0,2915	0,3224
10,8	176,7	3,3420	-1,3382	0,3174	0,3407
10,9	173,4	3,3977	-1,5159	0,3398	0,3731
11,1	169,3	3,4668	-1,8694	0,3935	0,4142
11,2	166,6	3,5124	-2,0452	0,4195	0,4415
11,3	163,6	3,5630	-2,2204	0,4455	0,4720
11,4	160,2	3,6204	-2,3950	0,4715	0,5065
11,5	158,3	3,6525	-2,5689	0,5004	0,5257
11,6	154,9	3,7099	-2,7422	0,5275	0,5596
11,7	151,1	3,7741	-2,9149	0,5547	0,5966
11,8	149,9	3,7943	-3,0870	0,5853	0,6080
11,9	146,5	3,8517	-3,2585	0,6137	0,6397
12,0	141,5	3,9362	-3,4294	0,6412	0,6839
12,1	136,0	4,0291	-3,5996	0,6691	0,7288
12,2	132,9	4,0815	-3,7693	0,6992	0,7522
12,3	130,1	4,1288	-3,9384	0,7296	0,7721
12,4	123,9	4,2334	-4,1069	0,7587	0,8120
12,5	117,3	4,3450	-4,2747	0,7882	0,8483
12,6	111,1	4,4498	-4,4420	0,8184	0,8769
12,7	102,2	4,6003	-4,6087	0,8485	0,9098
12,8	90,6	4,7964	-4,7749	0,8788	0,9407
12,9	75,8	5,0465	-4,9404	0,9094	0,9658
13,0	57,8	5,3508	-5,1054	0,9405	0,9828
13,1	35,8	5,7227	-5,2698	0,9720	0,9929
13,2	-34,6	6,9128	-5,4336	1,0036	1,0038
13,3	-57,8	7,3050	-5,5969	1,0355	1,0103
13,4	-82,1	7,7158	-5,7596	1,0674	1,0264

13,5	-98,9	7,9998	-5,9217	1,0992	1,0497
13,6	-114,1	8,2568	-6,0833	1,1310	1,0863
13,7	-126,9	8,4731	-6,2443	1,1627	1,1346
13,8	-131,9	8,5577	-6,4048	1,1945	1,1590
13,9	-136,3	8,6320	-6,5647	1,2263	1,1832
14,0	-140,0	8,6946	-6,7241	1,2581	1,2058
14,1	-143,9	8,7605	-6,8829	1,2898	1,2317
14,2	-147,8	8,8264	-7,0412	1,3216	1,2598
14,3	-151,3	8,8856	-7,1990	1,3533	1,2868
14,4	-156,9	8,9803	-7,3562	1,3848	1,3334
14,5	-161,8	9,0631	-7,5129	1,4163	1,3771
14,6	-165,4	9,1240	-7,6690	1,4479	1,4105
14,8	-169,5	9,1933	-7,9798	1,5112	1,4496
15,0	-173,5	9,2609	-8,2884	1,5745	1,4883
15,1	-177,0	9,3201	-8,4419	1,6058	1,5224
15,2	-180,6	9,3809	-8,5950	1,6370	1,5572
15,3	-183,4	9,4283	-8,7475	1,6684	1,5839
15,4	-187,5	9,4976	-8,8995	1,6992	1,6221
15,5	-190,2	9,5432	-9,0510	1,7304	1,6464
15,6	-192,3	9,5787	-9,2020	1,7616	1,6649

- **Estudio del sistema H⁺-Glu**

- **Experimento 1**

Calibración (determinación de E_o y j)

V _{OH} (mL)	E (mV)	V _{OH} (mL)	E (mV)	V _{OH} (mL)	E (mV)
0,0	312,2	6,0	292,3	12,0	256,5
2,0	306,2	8,0	283,7	14,0	216,2
4,0	299,7	10,0	272,5	14,5	151,3

V{OH} (mL)	E (mV)	pH	Htot	Z	Z'
0,0	271,3	1,7868	21,7933	-0,7770	-0,7210
1,0	267,9	1,8433	19,1209	-0,6958	-0,6937
2,0	263,8	1,9115	16,5634	-0,6406	-0,6589
3,0	259,2	1,9882	14,1137	-0,5836	-0,6174
3,5	256,1	2,0400	12,9271	-0,5849	-0,5882
4,0	253,6	2,0818	11,7649	-0,5405	-0,5641
4,5	250,8	2,1287	10,6265	-0,5004	-0,5365
5,0	247,1	2,1907	9,5111	-0,4856	-0,4996
5,5	243,3	2,2544	8,4180	-0,4564	-0,4613
6,0	239,4	2,3199	7,3465	-0,4138	-0,4220
6,5	234,8	2,3973	6,2961	-0,3739	-0,3761
7,0	229,6	2,4848	5,2660	-0,3282	-0,3256
7,5	223,3	2,5909	4,2558	-0,2815	-0,2670
7,8	219,5	2,6550	3,6589	-0,2420	-0,2335
8,1	214,2	2,7443	3,0688	-0,2134	-0,1890
8,3	210,0	2,8152	2,6792	-0,1942	-0,1556
8,4	208,8	2,8355	2,4854	-0,1735	-0,1464
8,6	205,3	2,8945	2,1002	-0,1403	-0,1201
8,8	200,2	2,9806	1,7178	-0,1147	-0,0834
8,9	197,3	3,0296	1,5277	-0,1015	-0,0632
9,0	194,5	3,0769	1,3383	-0,0857	-0,0441
9,1	192,6	3,1089	1,1496	-0,0637	-0,0313
9,2	190,6	3,1427	0,9616	-0,0416	-0,0178
9,3	188,9	3,1714	0,7743	-0,0173	-0,0065
9,4	186,1	3,2187	0,5878	0,0029	0,0122
9,5	183,8	3,2576	0,4019	0,0261	0,0277
9,6	180,6	3,3116	0,2166	0,0470	0,0493
9,7	177,5	3,3640	0,0321	0,0695	0,0706
9,8	173,5	3,4316	-0,1518	0,0907	0,0988
9,9	169,9	3,4924	-0,3349	0,1144	0,1251
10,0	167,9	3,5261	-0,5174	0,1422	0,1400
10,2	164,0	3,5920	-0,8804	0,1990	0,1703
10,3	160,3	3,6546	-1,0610	0,2250	0,2003
10,4	157,0	3,7103	-1,2408	0,2523	0,2282
10,5	154,2	3,7577	-1,4200	0,2808	0,2527
10,6	150,9	3,8135	-1,5985	0,3091	0,2826

10,7	147,6	3,8692	-1,7765	0,3378	0,3134
10,8	145,6	3,9031	-1,9537	0,3680	0,3325
10,9	142,5	3,9555	-2,1303	0,3974	0,3627
11,0	139,2	4,0112	-2,3063	0,4271	0,3955
11,1	135,6	4,0721	-2,4817	0,4568	0,4318
11,2	133,2	4,1127	-2,6564	0,4874	0,4562
11,3	130,0	4,1668	-2,8305	0,5178	0,4887
11,4	126,0	4,2344	-3,0039	0,5480	0,5291
11,5	123,1	4,2834	-3,1768	0,5788	0,5580
11,6	121,8	4,3054	-3,3490	0,6103	0,5708
11,7	115,2	4,4170	-3,5206	0,6403	0,6337
11,8	111,9	4,4727	-3,6917	0,6714	0,6634
11,9	108,1	4,5370	-3,8621	0,7025	0,6961
12,0	103,2	4,6198	-4,0319	0,7336	0,7353
12,1	96,3	4,7365	-4,2011	0,7645	0,7846
12,2	92,3	4,8041	-4,3697	0,7960	0,8099
12,3	82,9	4,9630	-4,5377	0,8270	0,8603
12,4	69,9	5,1827	-4,7051	0,8582	0,9110
12,5	61,4	5,3264	-4,8719	0,8898	0,9345
12,6	39,5	5,6966	-5,0382	0,9213	0,9713
12,7	23,1	5,9739	-5,2038	0,9530	0,9851
12,8	-41,3	7,0626	-5,3689	0,9848	1,0067
12,9	-72,4	7,5883	-5,5335	1,0167	1,0258
13,0	-99,3	8,0430	-5,6974	1,0484	1,0710
13,1	-113,5	8,2831	-5,8608	1,0802	1,1174
13,2	-119,1	8,3777	-6,0236	1,1121	1,1420
13,3	-123,8	8,4572	-6,1858	1,1439	1,1658
13,4	-131,0	8,5789	-6,3475	1,1756	1,2083
13,5	-137,1	8,6820	-6,5086	1,2074	1,2501
13,6	-139,3	8,7192	-6,6692	1,2392	1,2665
13,7	-144,6	8,8088	-6,8292	1,2709	1,3087
13,8	-148,9	8,8815	-6,9887	1,3026	1,3456
13,9	-151,3	8,9221	-7,1476	1,3343	1,3670
14,0	-155,6	8,9948	-7,3060	1,3659	1,4067
14,1	-159,8	9,0658	-7,4638	1,3975	1,4466
14,2	-161,4	9,0928	-7,6211	1,4293	1,4621
14,3	-165,5	9,1621	-7,7779	1,4607	1,5019
14,4	-167,4	9,1942	-7,9341	1,4924	1,5204

14,5	-170,9	9,2534	-8,0898	1,5238	1,5542
14,6	-172,8	9,2855	-8,2450	1,5555	1,5724
14,7	-176,2	9,3430	-8,3997	1,5868	1,6045
14,8	-179,6	9,4005	-8,5538	1,6180	1,6356
14,9	-181,5	9,4326	-8,7074	1,6495	1,6526
15,0	-185,2	9,4951	-8,8605	1,6805	1,6845
15,1	-187,0	9,5256	-9,0131	1,7119	1,6994
15,2	-190,6	9,5864	-9,1652	1,7427	1,7280
15,3	-194,5	9,6524	-9,3167	1,7732	1,7570
15,4	-196,6	9,6879	-9,4678	1,8042	1,7717
15,5	-200,6	9,7555	-9,6183	1,8342	1,7980
15,6	-203,0	9,7960	-9,7684	1,8649	1,8126
15,7	-207,3	9,8687	-9,9179	1,8942	1,8368
15,8	-209,7	9,9093	-10,0670	1,9244	1,8492
15,9	-214,3	9,9871	-10,2156	1,9526	1,8707
16,0	-218,2	10,0530	-10,3636	1,9809	1,8868
16,1	-221,2	10,1037	-10,5112	2,0095	1,8980
16,2	-226,2	10,1882	-10,6583	2,0350	1,9145

○ **Experimento 2**

Calibración (determinación de E_0 y j)

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)
0,0	315,3	6,0	296,0	12,0	260,3
2,0	309,6	8,0	287,6	14,0	222,3
4,0	303,3	10,0	276,8	14,5	178,0

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	pH	H _{tot}	Z	Z*
0,0	274,3	1,7821	21,7094	-0,7400	-0,7232
1,0	270,5	1,8465	19,0389	-0,6988	-0,6922
2,0	266,4	1,9158	16,4832	-0,6468	-0,6566
3,0	261,7	1,9954	14,0351	-0,5973	-0,6134

4,0	256,3	2,0867	11,6880	-0,5431	-0,5612
4,5	253,1	2,1409	10,5504	-0,5208	-0,5293
5,0	249,9	2,1950	9,4357	-0,4838	-0,4970
5,5	246,3	2,2559	8,3434	-0,4475	-0,4604
6,0	242,2	2,3252	7,2727	-0,4112	-0,4188
6,5	237,6	2,4032	6,2229	-0,3707	-0,3726
7,0	232,6	2,4877	5,1936	-0,3199	-0,3239
7,5	226,2	2,5959	4,1840	-0,2744	-0,2644
7,8	222,2	2,6635	3,5876	-0,2373	-0,2291
8,1	218,4	2,7278	2,9979	-0,1896	-0,1970
8,4	212,8	2,8224	2,4149	-0,1541	-0,1523
8,7	207,1	2,9188	1,8385	-0,1078	-0,1096
8,9	202,1	3,0033	1,4578	-0,0796	-0,0740
9,0	198,8	3,0591	1,2686	-0,0678	-0,0512
9,1	195,6	3,1132	1,0800	-0,0531	-0,0296
9,2	193,9	3,1419	0,8922	-0,0294	-0,0182
9,3	190,5	3,1994	0,7050	-0,0126	0,0046
9,4	187,6	3,2484	0,5185	0,0079	0,0240
9,5	185,6	3,2822	0,3328	0,0327	0,0375
9,6	182,1	3,3414	0,1477	0,0533	0,0613
9,7	179,4	3,3870	-0,0367	0,0775	0,0801
9,8	175,6	3,4513	-0,2205	0,0998	0,1072
9,9	171,6	3,5189	-0,4035	0,1230	0,1368
10,0	165,9	3,6153	-0,5859	0,1445	0,1813
10,1	164,0	3,6474	-0,7676	0,1735	0,1968
10,2	162,2	3,6778	-0,9486	0,2029	0,2118
10,3	160,1	3,7133	-1,1290	0,2320	0,2297
10,4	157,8	3,7522	-1,3088	0,2611	0,2498
10,5	154,2	3,8130	-1,4878	0,2890	0,2824
10,6	151,4	3,8604	-1,6663	0,3182	0,3084
10,7	148,3	3,9128	-1,8440	0,3474	0,3381
10,8	144,8	3,9719	-2,0212	0,3767	0,3724
10,9	142,5	4,0108	-2,1977	0,4070	0,3953
11,0	137,3	4,0987	-2,3735	0,4358	0,4478
11,1	135,5	4,1292	-2,5488	0,4669	0,4661
11,2	133,3	4,1663	-2,7234	0,4977	0,4885
11,3	131,4	4,1985	-2,8973	0,5288	0,5077
11,4	127,3	4,2678	-3,0707	0,5591	0,5488

11,5	123,1	4,3388	-3,2434	0,5896	0,5900
11,6	120,3	4,3861	-3,4155	0,6208	0,6167
11,7	116,0	4,4588	-3,5870	0,6516	0,6561
11,8	110,3	4,5552	-3,7579	0,6823	0,7050
11,9	107,4	4,6042	-3,9282	0,7137	0,7282
12,0	100,9	4,7141	-4,0979	0,7447	0,7757
12,1	97,1	4,7783	-4,2670	0,7761	0,8006
12,2	86,8	4,9524	-4,4355	0,8071	0,8573
12,3	81,4	5,0437	-4,6034	0,8386	0,8812
12,4	69,0	5,2533	-4,7707	0,8700	0,9234
12,5	60,8	5,3919	-4,9374	0,9016	0,9432
12,6	40,8	5,7300	-5,1035	0,9332	0,9734
12,7	14,9	6,1679	-5,2691	0,9649	0,9910
12,8	-3,6	6,4806	-5,4340	0,9968	0,9972
12,9	-71,8	7,6335	-5,5984	1,0286	1,0286
13,0	-87,8	7,9040	-5,7623	1,0605	1,0525
13,1	-98,7	8,0882	-5,9255	1,0923	1,0782
13,2	-111,9	8,3114	-6,0882	1,1241	1,1243
13,3	-117,7	8,4094	-6,2504	1,1559	1,1511
13,4	-126,4	8,5565	-6,4119	1,1876	1,1999
13,5	-132,9	8,6664	-6,5729	1,2193	1,2434
13,6	-135,8	8,7154	-6,7334	1,2512	1,2648
13,7	-141,1	8,8050	-6,8933	1,2828	1,3069
13,8	-143,8	8,8506	-7,0527	1,3146	1,3297
13,9	-148,4	8,9284	-7,2115	1,3463	1,3704
14,0	-152,7	9,0011	-7,3698	1,3779	1,4102
14,1	-154,6	9,0332	-7,5275	1,4096	1,4282
14,2	-158,6	9,1008	-7,6847	1,4412	1,4667
14,3	-162,0	9,1583	-7,8413	1,4727	1,4997
14,4	-164,1	9,1938	-7,9975	1,5044	1,5201
14,5	-167,3	9,2479	-8,1531	1,5358	1,5511
14,6	-169,1	9,2783	-8,3081	1,5675	1,5684
14,7	-172,7	9,3392	-8,4627	1,5988	1,6024
14,8	-174,5	9,3696	-8,6167	1,6303	1,6190
14,9	-177,8	9,4254	-8,7702	1,6616	1,6488
15,0	-181,3	9,4846	-8,9232	1,6926	1,6792
15,1	-183,2	9,5167	-9,0757	1,7240	1,6951
15,2	-186,5	9,5725	-9,2277	1,7549	1,7216

15,3	-188,3	9,6029	-9,3791	1,7862	1,7355
15,4	-192,1	9,6671	-9,5301	1,8167	1,7632
15,5	-195,9	9,7314	-9,6805	1,8469	1,7889
15,6	-198,0	9,7669	-9,8305	1,8778	1,8022
15,7	-202,2	9,8379	-9,9799	1,9073	1,8269
15,8	-204,3	9,8734	-10,1289	1,9378	1,8383
15,9	-208,2	9,9393	-10,2773	1,9669	1,8578

- **Estudio del sistema H⁺-Cys**

- **Experimento 1**

Calibración (determinación de E_o y j)

V _{OH} (mL)	E (mV)	V _{OH} (mL)	E (mV)	V _{OH} (mL)	E (mV)
0,0	316,6	6,0	297,3	12,0	263,0
2,0	311,0	8,0	288,9	14,0	226,1
4,0	304,6	10,0	278,5	14,5	189,8

V _{OH} (mL)	E (mV)	pH	H _{tot}	Z	Z'
0,0	284,8	1,6030	29,7942	-0,6907	-0,6566
1,0	282,3	1,6464	26,9460	-0,6369	-0,6337
2,0	279,5	1,6949	24,2202	-0,6001	-0,6074
3,0	276,6	1,7451	21,6093	-0,5515	-0,5795
4,0	273,0	1,8071	19,1060	-0,5457	-0,5444
4,7	270,7	1,8466	17,4143	-0,5007	-0,5217
5,5	267,5	1,9015	15,5388	-0,4792	-0,4902
6,3	264,0	1,9615	13,7225	-0,4544	-0,4558
6,9	261,4	2,0059	12,3973	-0,4167	-0,4305
7,4	258,6	2,0537	11,3164	-0,4120	-0,4038
7,9	256,2	2,0947	10,2561	-0,3715	-0,3813
8,4	253,1	2,1475	9,2159	-0,3549	-0,3530
8,9	249,7	2,2054	8,1952	-0,3357	-0,3232

9,4	246,4	2,2616	7,1933	-0,2964	-0,2956
9,9	242,4	2,3296	6,2100	-0,2661	-0,2641
10,4	237,6	2,4111	5,2445	-0,2397	-0,2292
10,7	234,2	2,4688	4,6736	-0,2254	-0,2066
11,0	230,8	2,5265	4,1089	-0,2014	-0,1857
11,3	226,4	2,6011	3,5502	-0,1866	-0,1611
11,6	221,5	2,6841	2,9975	-0,1667	-0,1369
11,8	218,0	2,7434	2,6324	-0,1490	-0,1215
12,0	213,5	2,8196	2,2698	-0,1365	-0,1040
12,1	210,8	2,8653	2,0894	-0,1315	-0,0946
12,2	209,1	2,8941	1,9097	-0,1150	-0,0891
12,3	205,6	2,9534	1,7307	-0,1122	-0,0786
12,4	203,6	2,9872	1,5522	-0,0951	-0,0731
12,5	199,1	3,0634	1,3744	-0,0931	-0,0621
12,6	193,5	3,1581	1,1972	-0,0918	-0,0505
12,7	190,2	3,2139	1,0207	-0,0750	-0,0447
12,8	182,1	3,3510	0,8447	-0,0732	-0,0330
12,9	176,9	3,4389	0,6694	-0,0561	-0,0271
13,0	162,9	3,6757	0,4946	-0,0522	-0,0159
13,1	129,3	4,2437	0,3205	-0,0486	-0,0042
13,2	88,4	4,9351	0,1470	-0,0250	0,0000
13,3	42,1	5,7178	-0,0259	0,0052	0,0050
13,4	23,2	6,0373	-0,1982	0,0369	0,0105
13,5	-11,8	6,6290	-0,3700	0,0687	0,0401
13,6	-30,0	6,9367	-0,5411	0,1006	0,0783
13,7	-37,4	7,0618	-0,7117	0,1326	0,1018
13,8	-48,3	7,2460	-0,8816	0,1645	0,1479
13,9	-52,8	7,3221	-1,0510	0,1964	0,1715
14,0	-60,3	7,4489	-1,2198	0,2284	0,2173
14,1	-66,1	7,5469	-1,3880	0,2603	0,2586
14,2	-69,2	7,5993	-1,5557	0,2922	0,2826
14,3	-73,6	7,6737	-1,7228	0,3242	0,3191
14,4	-79,7	7,7768	-1,8893	0,3561	0,3737
14,5	-82,1	7,8174	-2,0552	0,3880	0,3963
14,6	-86,4	7,8901	-2,2206	0,4199	0,4380
14,7	-88,7	7,9290	-2,3855	0,4519	0,4609
14,8	-90,9	7,9662	-2,5497	0,4838	0,4829
14,9	-94,8	8,0321	-2,7134	0,5157	0,5225

15,0	-98,8	8,0997	-2,8766	0,5476	0,5632
15,1	-102,5	8,1623	-3,0392	0,5795	0,6006
15,2	-104,6	8,1978	-3,2013	0,6114	0,6215
15,3	-108,6	8,2654	-3,3629	0,6433	0,6609
15,4	-112,1	8,3245	-3,5239	0,6752	0,6944
15,5	-115,5	8,3820	-3,6843	0,7071	0,7259
15,6	-119,2	8,4446	-3,8442	0,7389	0,7591
15,7	-121,2	8,4784	-4,0036	0,7708	0,7765
15,8	-125,5	8,5511	-4,1625	0,8027	0,8125
15,9	-127,9	8,5916	-4,3208	0,8345	0,8318
16,0	-132,3	8,6660	-4,4787	0,8663	0,8660
16,1	-137,0	8,7455	-4,6360	0,8980	0,9007
16,2	-139,5	8,7877	-4,7927	0,9298	0,9186
16,3	-144,3	8,8689	-4,9490	0,9615	0,9519
16,4	-147,0	8,9145	-5,1047	0,9932	0,9703
16,5	-152,0	8,9990	-5,2600	1,0248	1,0041
16,6	-154,4	9,0396	-5,4147	1,0565	1,0203
16,7	-159,8	9,1309	-5,5689	1,0878	1,0571
16,8	-164,9	9,2171	-5,7227	1,1191	1,0929
16,9	-167,6	9,2628	-5,8759	1,1506	1,1125
17,0	-179,3	9,4605	-6,0286	1,1800	1,2041
17,1	-175,6	9,3980	-6,1808	1,2129	1,1738
17,2	-180,3	9,4775	-6,3326	1,2436	1,2125
17,3	-184,1	9,5417	-6,4838	1,2744	1,2454
17,4	-187,7	9,6025	-6,6346	1,3051	1,2778
17,5	-190,9	9,6566	-6,7848	1,3358	1,3076
17,6	-194,1	9,7107	-6,9346	1,3663	1,3382
17,7	-196,9	9,7581	-7,0839	1,3968	1,3657
17,8	-200,5	9,8189	-7,2327	1,4267	1,4015
17,9	-204,7	9,8899	-7,3811	1,4558	1,4440
18,0	-208,9	9,9609	-7,5289	1,4844	1,4868
18,1	-210,9	9,9947	-7,6763	1,5145	1,5070
18,2	-214,5	10,0556	-7,8233	1,5428	1,5432
18,3	-218,0	10,1148	-7,9697	1,5707	1,5778
18,4	-220,3	10,1536	-8,1157	1,5997	1,6000
18,5	-222,1	10,1841	-8,2612	1,6291	1,6170
18,6	-225,7	10,2449	-8,4063	1,6554	1,6502
18,7	-229,5	10,3092	-8,5509	1,6805	1,6835

18,8	-233,0	10,3683	-8,6951	1,7051	1,7126
18,9	-235,5	10,4106	-8,8388	1,7312	1,7323
19,0	-238,1	10,4545	-8,9820	1,7563	1,7519
19,1	-240,1	10,4884	-9,1248	1,7825	1,7663
19,2	-243,1	10,5391	-9,2672	1,8050	1,7867
19,3	-244,2	10,5577	-9,4091	1,8331	1,7938
19,4	-247,0	10,6050	-9,5505	1,8547	1,8112

○ **Experimento 2**

Calibración (determinación de E_0 y j)

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)
0,0	317,6	6,0	298,7	12,0	263,7
2,0	312,0	8,0	290,0	14,0	226,6
4,0	305,6	10,0	279,5	14,5	194,4

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	pH	H _{tot}	Z	Z'
0,0	285,8	1,6072	29,4320	-0,6734	-0,6544
1,0	283,2	1,6527	26,5918	-0,6325	-0,6303
2,0	280,2	1,7050	23,8736	-0,6173	-0,6019
3,0	277,2	1,7570	21,2700	-0,5737	-0,5728
4,0	274,0	1,8124	18,7737	-0,5235	-0,5414
4,8	271,1	1,8627	16,8496	-0,4939	-0,5125
5,6	268,0	1,9160	14,9869	-0,4576	-0,4818
6,4	264,5	1,9761	13,1828	-0,4264	-0,4474
7,1	261,3	2,0310	11,6501	-0,3862	-0,4164
7,8	257,1	2,1028	10,1584	-0,3794	-0,3769
8,5	253,1	2,1711	8,7061	-0,3330	-0,3407
9,0	249,5	2,2325	7,6920	-0,3147	-0,3097
9,5	245,7	2,2973	6,6968	-0,2858	-0,2788
10,0	241,8	2,3636	5,7197	-0,2426	-0,2491
10,5	237,0	2,4452	4,7604	-0,2065	-0,2156

10,9	232,0	2,5301	4,0055	-0,1871	-0,1844
11,2	228,1	2,5963	3,4464	-0,1628	-0,1626
11,5	223,8	2,6692	2,8933	-0,1347	-0,1410
11,7	220,7	2,7218	2,5278	-0,1134	-0,1270
11,9	215,6	2,8082	2,1650	-0,1101	-0,1065
12,1	211,8	2,8726	1,8047	-0,0840	-0,0932
12,2	208,2	2,9336	1,6255	-0,0835	-0,0820
12,3	205,1	2,9860	1,4469	-0,0753	-0,0733
12,4	201,3	3,0504	1,2690	-0,0689	-0,0639
12,5	197,8	3,1096	1,0917	-0,0574	-0,0562
12,6	192,3	3,2027	0,9150	-0,0526	-0,0458
12,7	188,7	3,2636	0,7389	-0,0355	-0,0401
12,8	180,5	3,4023	0,5634	-0,0307	-0,0294
12,9	174,8	3,4987	0,3886	-0,0131	-0,0237
13,0	158,0	3,7829	0,2143	-0,0091	-0,0124
13,1	120,6	4,4151	0,0407	-0,0004	-0,0027
13,2	48,1	5,6407	-0,1323	0,0249	0,0041
13,3	24,8	6,0346	-0,3048	0,0566	0,0104
13,4	-11,4	6,6466	-0,4766	0,0884	0,0417
13,5	-32,1	6,9965	-0,6479	0,1203	0,0889
13,6	-38,8	7,1098	-0,8185	0,1522	0,1124
13,7	-44,6	7,2078	-0,9886	0,1842	0,1371
13,8	-54,1	7,3684	-1,1581	0,2161	0,1873
13,9	-61,4	7,4918	-1,3270	0,2480	0,2348
14,0	-64,9	7,5510	-1,4953	0,2799	0,2604
14,1	-70,3	7,6423	-1,6631	0,3119	0,3034
14,2	-73,3	7,6930	-1,8302	0,3438	0,3290
14,3	-78,4	7,7792	-1,9969	0,3757	0,3750
14,4	-83,1	7,8586	-2,1629	0,4076	0,4198
14,5	-85,8	7,9043	-2,3284	0,4396	0,4463
14,6	-90,1	7,9770	-2,4933	0,4715	0,4894
14,7	-92,1	8,0108	-2,6577	0,5034	0,5097
14,8	-96,3	8,0818	-2,8215	0,5353	0,5524
14,9	-96,4	8,0835	-2,9848	0,5673	0,5534
15,0	-102,5	8,1866	-3,1475	0,5991	0,6150
15,1	-106,5	8,2542	-3,3097	0,6310	0,6544
15,2	-108,5	8,2880	-3,4713	0,6629	0,6738
15,3	-112,7	8,3590	-3,6324	0,6948	0,7134

15,4	-114,8	8,3945	-3,7929	0,7267	0,7327
15,5	-119,0	8,4655	-3,9529	0,7586	0,7699
15,6	-122,9	8,5314	-4,1124	0,7904	0,8029
15,7	-125,2	8,5703	-4,2714	0,8223	0,8217
15,8	-129,8	8,6481	-4,4298	0,8540	0,8579
15,9	-134,3	8,7242	-4,5877	0,8858	0,8915
16,0	-136,6	8,7630	-4,7450	0,9176	0,9082
16,1	-141,5	8,8459	-4,9019	0,9493	0,9426
16,2	-146,2	8,9253	-5,0582	0,9809	0,9747
16,3	-149,2	8,9760	-5,2141	1,0126	0,9949
16,4	-151,8	9,0200	-5,3694	1,0443	1,0124
16,5	-157,1	9,1096	-5,5242	1,0757	1,0484
16,6	-162,3	9,1975	-5,6785	1,1069	1,0846
16,7	-165,0	9,2431	-5,8323	1,1385	1,1040
16,8	-170,6	9,3378	-5,9856	1,1694	1,1458
16,9	-173,4	9,3851	-6,1384	1,2008	1,1677
17,0	-178,5	9,4713	-6,2907	1,2314	1,2095
17,1	-183,6	9,5576	-6,4425	1,2618	1,2537
17,2	-186,3	9,6032	-6,5938	1,2928	1,2782
17,3	-191,0	9,6827	-6,7446	1,3228	1,3222
17,4	-195,5	9,7587	-6,8949	1,3526	1,3660
17,5	-198,2	9,8044	-7,0448	1,3830	1,3929
17,6	-202,7	9,8804	-7,1941	1,4120	1,4383
17,7	-206,7	9,9481	-7,3430	1,4409	1,4790
17,8	-208,7	9,9819	-7,4914	1,4711	1,4993
17,9	-212,7	10,0495	-7,6393	1,4991	1,5396
18,0	-214,7	10,0833	-7,7868	1,5288	1,5595
18,1	-219,0	10,1560	-7,9338	1,5554	1,6013
18,2	-220,2	10,1763	-8,0803	1,5857	1,6127
18,3	-224,8	10,2540	-8,2264	1,6105	1,6550
18,4	-228,8	10,3217	-8,3719	1,6350	1,6898
18,5	-230,6	10,3521	-8,5171	1,6632	1,7048
18,6	-234,1	10,4112	-8,6617	1,6871	1,7326
18,7	-235,8	10,4400	-8,8059	1,7147	1,7455
18,8	-239,1	10,4958	-8,9497	1,7373	1,7693
18,9	-242,3	10,5499	-9,0930	1,7590	1,7909
19,0	-244,0	10,5786	-9,2358	1,7849	1,8017
19,1	-246,8	10,6259	-9,3782	1,8061	1,8185

19,2	-248,3	10,6513	-9,5202	1,8316	1,8271
19,3	-250,3	10,6851	-9,6617	1,8545	1,8380
19,4	-253,2	10,7341	-9,8027	1,8721	1,8528

- **Estudio del sistema H⁺-His**

- **Experimento 1**

Calibración (determinación de E_o y j)

V _{OH} (mL)	E (mV)	V _{OH} (mL)	E (mV)	V _{OH} (mL)	E (mV)
0,0	318,1	6,0	299,6	12,0	264,2
2,0	312,8	8,0	291,0	14,0	227,5
4,0	306,5	10,0	280,7	14,5	200,5

V _{OH} (mL)	E (mV)	pH	H _{tot}	Z	Z [*]
0,0	268,5	1,9463	23,0958	-1,6780	-1,6877
1,0	263,9	2,0373	20,3948	-1,6339	-1,6410
1,5	261,4	2,0854	19,0883	-1,6013	-1,6151
2,0	258,1	2,1480	17,8099	-1,5923	-1,5805
2,5	255,0	2,2058	16,5588	-1,5547	-1,5478
3,0	251,4	2,2723	15,3339	-1,5192	-1,5097
3,5	247,6	2,3413	14,1346	-1,4716	-1,4700
4,0	243,3	2,4185	12,9600	-1,4198	-1,4260
4,5	237,4	2,5232	11,8094	-1,3822	-1,3683
4,8	234,2	2,5795	11,1303	-1,3410	-1,3386
5,1	230,0	2,6531	10,4593	-1,3077	-1,3018
5,3	226,0	2,7227	10,0165	-1,2949	-1,2691
5,5	222,7	2,7799	9,5772	-1,2672	-1,2439
5,7	218,7	2,8490	9,1415	-1,2415	-1,2157
5,9	214,2	2,9266	8,7092	-1,2141	-1,1869
6,1	208,1	3,0313	8,2803	-1,1905	-1,1528
6,2	205,7	3,0724	8,0671	-1,1719	-1,1409
6,3	201,1	3,1510	7,8548	-1,1625	-1,1202

6,4	197,9	3,2056	7,6433	-1,1439	-1,1074
6,5	191,1	3,3214	7,4326	-1,1355	-1,0840
6,6	183,0	3,4591	7,2227	-1,1246	-1,0620
6,7	172,4	3,6390	7,0137	-1,1119	-1,0407
6,8	153,1	3,9660	6,8055	-1,0998	-1,0162
6,9	132,0	4,3231	6,5981	-1,0778	-0,9991
7,0	100,8	4,8508	6,3915	-1,0514	-0,9697
7,1	91,6	5,0063	6,1857	-1,0201	-0,9553
7,2	83,8	5,1382	5,9807	-0,9886	-0,9393
7,3	72,6	5,3275	5,7765	-0,9571	-0,9079
7,4	63,6	5,4797	5,5731	-0,9254	-0,8736
7,5	57,3	5,5862	5,3704	-0,8935	-0,8436
7,6	54,0	5,6420	5,1686	-0,8616	-0,8258
7,7	48,6	5,7332	4,9675	-0,8298	-0,7933
7,8	44,3	5,8059	4,7672	-0,7979	-0,7644
7,9	40,5	5,8702	4,5676	-0,7659	-0,7366
8,0	36,8	5,9327	4,3688	-0,7340	-0,7076
8,1	34,3	5,9750	4,1708	-0,7021	-0,6870
8,2	30,6	6,0375	3,9735	-0,6702	-0,6551
8,3	27,5	6,0899	3,7769	-0,6382	-0,6272
8,4	23,8	6,1525	3,5811	-0,6063	-0,5928
8,5	22,1	6,1812	3,3861	-0,5744	-0,5767
8,7	16,8	6,2708	2,9982	-0,5105	-0,5254
8,9	9,7	6,3908	2,6132	-0,4466	-0,4558
9,0	6,0	6,4534	2,4217	-0,4147	-0,4200
9,1	4,1	6,4855	2,2310	-0,3828	-0,4018
9,2	0,2	6,5514	2,0410	-0,3508	-0,3654
9,3	-1,7	6,5835	1,8517	-0,3189	-0,3481
9,4	-4,0	6,6224	1,6631	-0,2869	-0,3276
9,5	-9,2	6,7103	1,4752	-0,2550	-0,2835
9,6	-12,1	6,7594	1,2880	-0,2231	-0,2603
9,7	-17,1	6,8439	1,1015	-0,1911	-0,2230
9,8	-23,0	6,9436	0,9157	-0,1592	-0,1832
9,9	-26,4	7,0011	0,7306	-0,1272	-0,1624
10,0	-33,9	7,1279	0,5461	-0,0953	-0,1217
10,1	-42,4	7,2716	0,3623	-0,0634	-0,0829
10,2	-47,6	7,3595	0,1792	-0,0315	-0,0623
10,3	-59,3	7,5573	-0,0032	0,0004	-0,0217

10,4	-74,3	7,8108	-0,1850	0,0323	0,0261
10,5	-80,9	7,9224	-0,3661	0,0642	0,0485
10,6	-89,6	8,0695	-0,5466	0,0960	0,0818
10,7	-98,5	8,2199	-0,7264	0,1278	0,1224
10,8	-102,6	8,2892	-0,9056	0,1596	0,1439
10,9	-109,3	8,4025	-1,0841	0,1913	0,1835
11,0	-115,1	8,5005	-1,2619	0,2230	0,2226
11,1	-119,7	8,5783	-1,4392	0,2548	0,2568
11,2	-124,2	8,6544	-1,6158	0,2864	0,2929
11,3	-126,3	8,6899	-1,7917	0,3182	0,3106
11,4	-128,3	8,7237	-1,9670	0,3500	0,3280
11,5	-132,6	8,7964	-2,1417	0,3816	0,3667
11,6	-136,3	8,8589	-2,3158	0,4132	0,4013
11,7	-140,0	8,9215	-2,4893	0,4448	0,4367
11,8	-141,7	8,9502	-2,6621	0,4765	0,4533
11,9	-144,4	8,9959	-2,8344	0,5081	0,4797
12,0	-148,5	9,0652	-3,0060	0,5394	0,5198
12,1	-151,5	9,1159	-3,1770	0,5708	0,5491
12,2	-153,4	9,1480	-3,3474	0,6023	0,5674
12,3	-156,5	9,2004	-3,5172	0,6336	0,5969
12,4	-158,4	9,2325	-3,6864	0,6651	0,6146
12,5	-161,6	9,2866	-3,8550	0,6962	0,6438
12,6	-163,1	9,3120	-4,0231	0,7277	0,6571
12,7	-167,1	9,3796	-4,1905	0,7583	0,6914
12,8	-169,0	9,4117	-4,3574	0,7895	0,7070
12,9	-173,1	9,4810	-4,5237	0,8198	0,7390
13,0	-175,4	9,5199	-4,6893	0,8506	0,7559

○ **Experimento 2**

Calibración (determinación de E_0 y j)

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)
0,0	320,2	6,0	301,2	12,0	266,5
2,0	314,7	8,0	292,5	14,0	232,8
4,0	308,0	10,0	281,7	14,5	210,2

V{OH} (mL)	E (mV)	pH	Htot	Z	Z*
0,0	270,2	1,9503	23,1463	-1,7000	-1,6857
1,0	265,8	2,0357	20,4442	-1,6362	-1,6419
1,5	262,9	2,0908	19,1372	-1,6233	-1,6122
2,0	260,0	2,1451	17,8583	-1,5925	-1,5821
2,5	257,2	2,1969	16,6066	-1,5424	-1,5529
3,0	253,5	2,2647	15,3813	-1,5121	-1,5140
3,5	250,3	2,3225	14,1815	-1,4478	-1,4808
4,0	245,8	2,4030	13,0064	-1,4055	-1,4348
4,5	241,0	2,4880	11,8553	-1,3497	-1,3874
4,9	236,1	2,5741	10,9512	-1,3101	-1,3415
5,3	230,8	2,6665	10,0616	-1,2604	-1,2953
5,5	227,0	2,7324	9,6222	-1,2437	-1,2647
5,7	224,3	2,7791	9,1863	-1,2090	-1,2442
5,9	219,7	2,8585	8,7538	-1,1888	-1,2120
6,1	215,3	2,9341	8,3247	-1,1599	-1,1843
6,2	212,5	2,9821	8,1114	-1,1473	-1,1682
6,3	208,7	3,0471	7,8990	-1,1386	-1,1481
6,4	204,9	3,1120	7,6874	-1,1267	-1,1301
6,5	199,7	3,2007	7,4767	-1,1178	-1,1084
6,6	193,4	3,3080	7,2667	-1,1082	-1,0864
6,7	190,8	3,3522	7,0576	-1,0839	-1,0785
6,8	187,1	3,4151	6,8493	-1,0616	-1,0684
6,9	174,1	3,6357	6,6418	-1,0548	-1,0410
7,0	162,6	3,8305	6,4351	-1,0365	-1,0247
7,1	137,1	4,2621	6,2293	-1,0199	-1,0018
7,2	106,2	4,7848	6,0242	-0,9943	-0,9747
7,3	89,9	5,0603	5,8199	-0,9636	-0,9492
7,4	77,2	5,2750	5,6164	-0,9322	-0,9178
7,5	68,4	5,4238	5,4137	-0,9005	-0,8873
7,6	61,6	5,5387	5,2117	-0,8687	-0,8576
7,7	55,9	5,6351	5,0105	-0,8369	-0,8281
7,8	52,8	5,6875	4,8101	-0,8050	-0,8101
7,9	47,7	5,7737	4,6105	-0,7731	-0,7775
8,0	42,6	5,8599	4,4116	-0,7412	-0,7412

8,1	38,6	5,9275	4,2135	-0,7093	-0,7101
8,2	35,0	5,9884	4,0161	-0,6773	-0,6803
8,3	32,3	6,0340	3,8195	-0,6454	-0,6569
8,4	28,6	6,0966	3,6236	-0,6135	-0,6236
8,5	24,6	6,1642	3,4285	-0,5816	-0,5862
8,6	21,3	6,2200	3,2341	-0,5496	-0,5546
8,7	18,7	6,2640	3,0404	-0,5177	-0,5293
8,8	16,5	6,3011	2,8475	-0,4858	-0,5078
8,9	12,8	6,3637	2,6552	-0,4538	-0,4715
9,0	8,8	6,4313	2,4637	-0,4219	-0,4326
9,1	4,8	6,4989	2,2729	-0,3899	-0,3943
9,2	2,6	6,5361	2,0829	-0,3580	-0,3737
9,3	-1,4	6,6037	1,8935	-0,3261	-0,3374
9,4	-6,2	6,6849	1,7048	-0,2941	-0,2959
9,5	-9,0	6,7322	1,5168	-0,2622	-0,2730
9,6	-15,1	6,8353	1,3296	-0,2303	-0,2266
9,7	-19,9	6,9165	1,1430	-0,1983	-0,1936
9,8	-25,1	7,0044	0,9571	-0,1664	-0,1613
9,9	-32,3	7,1261	0,7719	-0,1344	-0,1222
10,0	-37,4	7,2123	0,5873	-0,1025	-0,0980
10,1	-47,7	7,3864	0,4035	-0,0706	-0,0563
10,2	-59,1	7,5791	0,2203	-0,0387	-0,0176
10,3	-66,3	7,7009	0,0378	-0,0068	0,0053
10,4	-80,1	7,9341	-0,1441	0,0250	0,0510
10,5	-91,4	8,1252	-0,3253	0,0568	0,0959
10,6	-99,1	8,2553	-0,5058	0,0886	0,1331
10,7	-103,6	8,3314	-0,6857	0,1204	0,1580
10,8	-107,3	8,3939	-0,8649	0,1522	0,1803
10,9	-113,7	8,5021	-1,0435	0,1839	0,2232
11,0	-118,5	8,5833	-1,2214	0,2156	0,2590
11,1	-121,5	8,6340	-1,3987	0,2474	0,2830
11,2	-126,4	8,7168	-1,5754	0,2790	0,3244
11,3	-130,8	8,7912	-1,7514	0,3106	0,3639
11,4	-134,9	8,8605	-1,9268	0,3421	0,4021
11,5	-137,0	8,8960	-2,1016	0,3738	0,4222
11,6	-140,8	8,9603	-2,2758	0,4053	0,4591
11,7	-143,8	9,0110	-2,4493	0,4369	0,4884
11,8	-145,6	9,0414	-2,6222	0,4685	0,5061

11,9	-149,3	9,1039	-2,7945	0,4998	0,5422
12,0	-152,8	9,1631	-2,9662	0,5311	0,5760
12,1	-156,3	9,2223	-3,1373	0,5622	0,6090
12,2	-158,1	9,2527	-3,3078	0,5937	0,6256
12,3	-162,1	9,3203	-3,4776	0,6245	0,6614
12,4	-165,4	9,3761	-3,6469	0,6554	0,6896
12,5	-164,5	9,3609	-3,8156	0,6876	0,6821
12,6	-171,6	9,4809	-3,9837	0,7168	0,7389
12,7	-174,8	9,5350	-4,1512	0,7472	0,7623
12,8	-177,1	9,5739	-4,3182	0,7780	0,7781
12,9	-181,4	9,6466	-4,4845	0,8073	0,8057
13,0	-186,1	9,7260	-4,6503	0,8359	0,8328
13,1	-189,0	9,7751	-4,8155	0,8654	0,8479
13,2	-193,7	9,8545	-4,9801	0,8927	0,8701
13,3	-199,3	9,9492	-5,1441	0,9180	0,8928
13,4	-204,3	10,0337	-5,3076	0,9427	0,9101
13,5	-208,8	10,1098	-5,4705	0,9667	0,9234
13,6	-214,1	10,1994	-5,6329	0,9873	0,9368
13,7	-219,3	10,2873	-5,7947	1,0055	0,9478
13,8	-224,2	10,3701	-5,9559	1,0218	0,9564
13,9	-226,7	10,4124	-6,1166	1,0444	0,9603
14,0	-233,0	10,5189	-6,2768	1,0486	0,9687
14,1	-238,2	10,6068	-6,4364	1,0518	0,9743
14,2	-242,7	10,6829	-6,5954	1,0536	0,9783
14,3	-246,7	10,7505	-6,7539	1,0539	0,9814

▪ **Estudio del sistema $H^+ - Ni(II) - (8-HQ) - Asp$, $R = 1:1:1$**

○ **Experimento 1**

Calibración (determinación de E_0 y j)

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)
0,0	315,1	6,0	294,8	12,0	259,3
2,0	308,9	8,0	286,2	14,0	220,3
4,0	302,2	10,0	275,5	14,5	170,0

- **Experimento 2**

Calibración (determinación de E_o y j)

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)
0,0	316,4	6,0	297,6	12,0	263,3
2,0	310,8	8,0	289,5	14,0	227,1
4,0	304,5	10,0	278,8	14,5	191,9

- **Estudio del sistema $H^+-Ni(II)-(8-HQ)-Asp$, $R = 1:1:2$**

- **Experimento 1**

Calibración (determinación de E_o y j)

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)
0,0	313,0	6,0	295,3	12,0	259,9
2,0	308,4	8,0	286,7	14,0	221,8
4,0	302,2	10,0	276,3	14,5	184,4

- **Experimento 2**

Calibración (determinación de E_o y j)

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)
0,0	315,2	6,0	296,5	12,0	262,0
2,0	309,7	8,0	288,3	14,0	224,5
4,0	303,5	10,0	277,7	14,5	184,8

- **Estudio del sistema $H^+-Ni(II)-(8-HQ)-Asp$, $R = 1:2:1$**

- **Experimento 1**

Calibración (determinación de E_o y j)

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)
0,0	310,8	6,0	291,9	12,0	257,3
2,0	305,3	8,0	283,4	14,0	220,7
4,0	299,0	10,0	272,9	14,5	191,3

○ **Experimento 2**Calibración (determinación de E_o y j)

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)
0,0	317,7	6,0	298,2	12,0	263,3
2,0	312,0	8,0	289,7	14,0	226,9
4,0	305,7	10,0	279,3	14,5	193,1

▪ **Estudio del sistema H^+ -Ni(II)-(8-HQ)-Glu, $R = 1:1:1$** ○ **Experimento 1**Calibración (determinación de E_o y j)

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)
0,0	309,7	6,0	290,3	12,0	255,2
2,0	304,1	8,0	281,7	14,0	216,0
4,0	297,6	10,0	270,8	14,5	180,5

- **Experimento 2**

Calibración (determinación de E_o y j)

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)
0,0	315,9	6,0	296,5	12,0	261,0
2,0	310,4	8,0	288,0	14,0	227,3
4,0	303,9	10,0	277,2	14,5	193,0

- **Estudio del sistema $H^+ - Ni(II) - (8-HQ) - Glu$, $R = 1:1:2$**

- **Experimento 1**

Calibración (determinación de E_o y j)

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)
0,0	318,4	6,0	298,5	12,0	262,8
2,0	312,4	8,0	289,8	14,0	225,8
4,0	305,6	10,0	278,8	14,5	182,5

- **Experimento 2**

Calibración (determinación de E_o y j)

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)
0,0	317,7	6,0	298,0	12,0	262,7
2,0	311,9	8,0	289,5	14,0	224,8
4,0	305,0	10,0	278,3	14,5	185,6

- **Estudio del sistema $H^+ - Ni(II) - (8-HQ) - Glu$, $R = 1:2:1$**

- **Experimento 1**

Calibración (determinación de E_o y j)

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)
0,0	316,7	6,0	297,2	12,0	262,5
2,0	311,0	8,0	288,7	14,0	228,7
4,0	305,0	10,0	278,0	14,5	199,5

- **Experimento 2**

Calibración (determinación de E_o y j)

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)
0,0	318,3	6,0	298,2	12,0	263,0
2,0	312,5	8,0	289,7	14,0	227,5
4,0	306,3	10,0	278,9	14,5	194,3

- **Estudio del sistema $H^+ - Ni(II) - (8-HQ) - Cys$, $R = 1:1:1$**

- **Experimento 1**

Calibración (determinación de E_o y j)

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)
0,0	314,5	6,0	294,5	12,0	259,8
2,0	308,7	8,0	286,0	14,0	225,9
4,0	301,9	10,0	275,3	14,5	191,7

- **Experimento 2**

Calibración (determinación de E_o y j)

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)
0,0	315,9	6,0	295,7	12,0	260,8
2,0	309,8	8,0	287,2	14,0	225,5
4,0	303,1	10,0	276,4	14,5	191,3

- **Estudio del sistema $H^+ - Ni(II) - (8-HQ) - Cys$, $R = 1:1:2$**

- **Experimento 1**

Calibración (determinación de E_o y j)

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)
0,0	318,2	6,0	299,2	12,0	264,3
2,0	312,7	8,0	290,5	14,0	230,8
4,0	306,4	10,0	280,1	14,5	205,1

- **Experimento 2**

Calibración (determinación de E_o y j)

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)
0,0	318,4	6,0	298,2	12,0	262,3
2,0	312,2	8,0	289,5	14,0	224,3
4,0	305,6	10,0	278,4	14,5	168,1

- **Estudio del sistema $H^+ - Ni(II) - (8-HQ) - Cys$, $R = 1:2:1$**

- **Experimento 1**

Calibración (determinación de E_o y j)

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)
0,0	315,8	6,0	296,6	12,0	261,0
2,0	310,4	8,0	288,0	14,0	224,4
4,0	304,0	10,0	277,2	14,5	184,1

- **Experimento 2**

Calibración (determinación de E_o y j)

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)
0,0	317,2	6,0	297,8	12,0	262,3
2,0	311,5	8,0	289,2	14,0	228,2
4,0	304,4	10,0	278,3	14,5	198,2

- **Estudio del sistema $H^+ - Ni(II) - (8-HQ) - His$, $R = 1:1:1$**

- **Experimento 1**

Calibración (determinación de E_o y j)

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)
0,0	316,8	6,0	299,3	12,0	263,2
2,0	311,1	8,0	290,7	14,0	224,3
4,0	307,0	10,0	279,3	14,5	170,0

- **Experimento 2**

Calibración (determinación de E_o y j)

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)
0,0	319,5	6,0	300,4	12,0	264,9
2,0	313,9	8,0	291,7	14,0	230,1
4,0	307,4	10,0	280,4	14,5	199,1

- **Estudio del sistema $H^+ - Ni(II) - (8-HQ) - His$, $R = 1:1:2$**

- **Experimento 1**

Calibración (determinación de E_o y j)

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)
0,0	314,2	6,0	295,3	12,0	260,1
2,0	308,8	8,0	286,8	14,0	224,9
4,0	302,7	10,0	276,0	14,5	186,3

- **Experimento 2**

Calibración (determinación de E_o y j)

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)
0,0	319,8	6,0	299,8	12,0	264,1
2,0	313,7	8,0	291,0	14,0	226,0
4,0	307,2	10,0	279,9	14,5	178,1

- **Estudio del sistema $H^+ - Ni(II) - (8-HQ) - His$, $R = 1:2:1$**

- **Experimento 1**

Calibración (determinación de E_o y j)

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)
0,0	318,1	6,0	299,3	12,0	264,7
2,0	312,5	8,0	290,8	14,0	231,2
4,0	306,0	10,0	280,2	14,5	201,5

○ **Experimento 2**Calibración (determinación de E_o y j)

$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)	$V_{\{OH\}}$ (mL)	E (mV)
0,0	311,1	6,0	291,0	12,0	254,3
2,0	305,0	8,0	282,6	14,0	207,5
4,0	298,3	10,0	271,2	14,5	92,8