

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



**ESTUDIOS DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS TERNARIOS DE NÍQUEL (II) CON EL ACIDO DIPICOLINICO y LOS AMINOÁCIDOS:  $\alpha$ -ALANINA ,  $\beta$ -ALANINA, PROLINA Y GLICINA MEDIANTE MEDIDAS DE EMF(H) EN NaCl 1,0 M A 25°C**

Trabajo Especial de Grado presentado ante la Ilustre Universidad Central de Venezuela, por la Br. Rosangel D. Rodríguez G., para optar al título de Licenciada en Química.

Caracas, mayo 2011

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:

**ESTUDIOS DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS TERNARIO DE NÍQUEL (II) CON EL ACIDO DIPICOLINICO Y LOS AMINOÁCIDOS:  $\alpha$ -ALANINA Y  $\beta$ -ALANINA, Prolina y Glicina MEDIANTE MEDIDAS DE EMF(H) EN NaCl 1,0 M A 25°C.**

Presentado por la Br. Rosangel D. Rodríguez G. C.I. 18.030.359; para aspirar al Título de Licenciado en Química, ha sido realizado en los laboratorios Centro de Equilibrios en Solución (CES) UCV y Centro de Equilibrios en Solución (CES) USB bajo nuestra dirección durante el año 2011 y con esta fecha autorizamos su presentación.

---

Dra. Mary Lorena Araujo

(Tutor)

---

Dr. Vito R. Lubes

(Tutor)

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

**ESTUDIOS DE FORMACIÓN DE COMPLEJOSTERNARIO DE NÍQUEL (II) CON EL ACIDO  
DIPICOLINICO Y LOS AMINOÁCIDOS:  $\alpha$ -ALANINA Y  $\beta$ -ALANINA, PROLINA Y GLICINA  
MEDIANTE MEDIDAS DE EMF(H) EN NaCl 1,0 M A 25°C.**

Presentado por la Br. Rosangel D. Rodríguez G. C.I. 18.030.359, 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. Manuel Caetano

(Jurado)

## **Agradecimientos**

En principio debo agradecer a mi madre: Aura García, por apoyar todo el desarrollo de mi carrera, de forma incondicional, todos los días a cada momento, sin pretender nunca nada a cambio, solo mi éxito, y que se cumpliera mi sueño.

A mi padre por inculcar en mi la constancia hacia mis estudios, lo que me permitió llegar a este punto de mi vida, dónde tengo mi tesis lista.

A mi hermanó, por ser mi amigo y mi soporte para transitar por todo este camino de mi licenciatura.

A mis grandes amigas; Chiqui, Ana, Ismenia, Dayana, Nataly, Annelisse, Elsa, y Claudia, porque siempre unas a otras nos damos ánimo, y aprendimos a ser una familia

Al profesor Pablo Neacato, porque fue un gran amigo, en los últimos semestres de mi carrera.

A mis tutores, por permitirme realizar este proyecto de Tesis por tener paciencia a lo largo de todo este tiempo.

A la Universidad Central de Venezuela, por brindarme la oportunidad de ser parte de la casa que vence la sombra, y llevar siempre en mi vida ese gran orgullo

Agradezco a una persona que fue muy especial en mi vida, Edgar, porque en los comienzos de mi carrera, fue quien me dijo que mirara adelante siempre hacia el aula Magna

## RESUMEN

En el siguiente trabajo mediante medidas de Fuerza Electromotriz emf (H), empleando como medio iónico NaCl 1,0 M, y a una temperatura de 25,0 °C se determinaron las constantes de acidez ( $pK_a$ ) y las constantes de equilibrio de los complejos formados ( $\log \beta$ ) del ácido dipicolínico y los aminoácidos:  $\alpha$ -alanina,  $\beta$ -alanina, prolina y glicina

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

Las constantes de acidez para estos sistemas se determinaron mediante los siguientes equilibrios:



**Obteniendose como resultados:**

**Acido dipicolínico:**

Especies	$pK_a$
$H_2C^-$	2,395(2)
$C^{2-}$	4,51(2)
$\sigma(Z_c)$	0,010

**$\alpha$ - alanina:**

<b>Especies</b>	<b>pK<sub>a</sub></b>
H <sub>2</sub> L <sup>+</sup>	2,66(3)
HL	9,68(3)
$\sigma(Z_c)$	0,043

 **$\beta$ - alanita:**

<b>Especies</b>	<b>pK<sub>a</sub></b>
H <sub>2</sub> L <sup>+</sup>	3,69 (3)
HL	9,74 (2)
$\sigma(Z_c)$	0,025

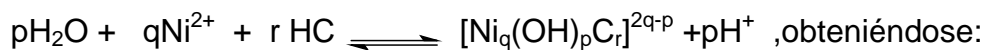
**Prolina:**

<b>Especies</b>	<b>Pk<sub>a</sub></b>
H <sub>2</sub> L <sup>+</sup>	1,88(1)
HL	10,57 (1)
$\sigma(Z_c)$	0,011

**Glicina:**

Especies	$Pk_a$
$H_2L^+$	2,65 (3)
HL	9,60(2)
$\sigma(Z_c)$	0,025

Los Sistemas  $H^+$  - Ni(II) –ácido dipicolínico-  $\alpha$ -alanina,  $H^+$  - Ni(II) –ácido dipicolínico-  $\beta$ -alanina,  $H^+$  - Ni(II)–ácido dipicolínico-prolina y  $H^+$  - Ni(II) –ácido dipicolínico- glicina, fueron determinados empleando el nivel de reacción:

 **$H^+$  - Ni(II)-ácido dipicolínico ( $H_2C$ ) –  $\alpha$ - alanina (HL):**

Reacción	$\log \beta_{pqrs}$ $Z_B$	$\log \beta_{pqrs}$ $Z_C$
$Ni^{2+} + H_2C + HL \rightleftharpoons Ni(C)HL + 2H^+$	3,5(2)	3,6(2)
$Ni^{2+} + H_2C + HL \rightleftharpoons Ni[(C)L]^- + 3H^+$	-2,59(8)	-2,52(7)
$Ni^{2+} + H_2C + HL \rightleftharpoons Ni[(C)L(OH)]^{2-} + 4H^+$	-11,84(8)	-11,73(9)
Dispersión $\sigma(Z)$	0,065	0,062

 **$H^+$  - Ni (II)-ácido dipicolínico ( $H_2C$ ) –  $\beta$ - alanina (HL):**

Reacción	$\log \beta_{pqrs}$ $Z_B$	$\log \beta_{pqrs}$ $Z_C$
$Ni^{2+} + H_2C + HL \rightleftharpoons Ni[(C)HL + 2H^+$	2,9(3)	3,3(1)
$Ni^{2+} + H_2C + HL \rightleftharpoons Ni[(C)L]^- + 3H^+$	-4,75(9)	-4,52(6)

$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{C} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{Ni}[(\text{C})\text{L}(\text{OH})]^{2-} + 4\text{H}^+$	-14,68(8)	-14,39(5)
Dispersión $\sigma(\text{Z}_\text{C})$	0,057	0,046

**H<sup>+</sup> - Ni (II)-ácido dipicolínico (H<sub>2</sub>C) – prolina (HL):**

Reacción	$\log \beta_{\text{pqrs}}$ $\text{Z}_\text{B}$	$\log \beta_{\text{pqrs}}$ $\text{Z}_\text{C}$
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{C} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{Ni}[(\text{C})\text{HL}] + 2\text{H}^+$	4,3(1)	4,4(1)
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{C} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{Ni}[(\text{C})\text{L}]^- + 3\text{H}^+$	-2,97(9)	-2,88(9)
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{C} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{Ni}[(\text{C})\text{L}(\text{OH})]^{2-} + 4\text{H}^+$	-14,1(2)	-14,0(2)
Dispersión $\sigma(\text{Z}_\text{C})$	0,054	0,053

**H<sup>+</sup> - Ni (II)-ácido dipicolínico (H<sub>2</sub>C) – glicina (HL):**

Reacción	$\log \beta_{\text{pqrs}}$ $\text{Z}_\text{B}$	$\log \beta_{\text{pqrs}}$ $\text{Z}_\text{C}$
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{C} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{C})\text{HL} + 2\text{H}^+$	4,71(9)	4,47(8)
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{C} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{Ni}[(\text{C})\text{L}]^- + 3\text{H}^+$	-2,09(8)	-2,34(7)
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{C} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{Ni}[(\text{C})\text{L}(\text{OH})]^{2-} + 4\text{H}^+$	-12,8(1)	-13,13(9)
Dispersión $\sigma(\text{Z})$	0,078	0,063

**INDICE**

<b>Símbolos</b>	1
<b>1. Introducción</b>	2
<b>1.1 Química del Níquel</b>	3
<b>1.2 Química del Níquel divalente (<math>d^8</math>)</b>	5
<b>1.3 Química de los Aminoácidos</b>	7
<b>1.3.1 Clasificación de los Aminoácidos</b>	9
<b>1.3.2 Características acido- base de los Aminoácido</b>	12
<b>1.3.3 <math>\alpha</math> y <math>\beta</math> alanina</b>	13
<b>1.3.4 Prolina</b>	16
<b>1.3.5 Glicina</b>	18
<b>1.4 Acido Dipicolínico</b>	20
<b>1.5 Complejos de Níquel</b>	22
<b>1.5.1 Complejo <math>H^+</math>-Ni (II)-<math>\alpha</math>-alanina</b>	22
<b>1.5.2 Complejo <math>H^+</math>-Ni (II)-<math>\beta</math>-alanina</b>	22
<b>1.5.3 Complejo <math>H^+</math>-Ni(II)-Prolina</b>	23
<b>1.5.4. Complejo <math>H^+</math>-Ni (II)-Glicina</b>	24
<b>1.5.5. Complejo <math>H^+</math>-Ni (II)-Acido Dipicolínico</b>	24
<b>2. Fundamento Teórico</b>	25
<b>2.1. Ley de Acción De Masas</b>	26
<b>2.2. Escala De Actividad y Constante De Estabilidad</b>	26

2.3. Medidas De Fuerza Electromotriz	28
3. Objetivos	30
3.1 General	30
3.2 Especifico	30
4. Metodología Experimental	31
4.1 Reactivos y Disoluciones	31
4.2 Preparación de las disoluciones	32
4.3 Instrumento de medida	33
4.4 Procedimiento de medida	35
4.5 Análisis de los datos	36
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES	38
5.1 Determinación de los parámetros $E_0$ y J	38
5.2 Sistemas $H^+$ - $\alpha$ - alanina, $H^+$ - $\beta$ - alanina, $H^+$ - glicina y $H^+$ - prolina	39
5.2.1 Sistema $H^+$ - $\alpha$ - alanina	39
5.2.2 Sistema $H^+$ - $\beta$ - alanina	42
5.2.3 Sistema $H^+$ - prolina	45
5.2.4 Sistema $H^+$ -glicina	48
5.2.5 Sistema $H^+$ -acido dipicolinico	51
5.3 Sistemas $H^+$ - Ni(II) – $\alpha$ -alanina, $H^+$ - Ni(II) – $\beta$ -alanina, $H^+$ - Ni(II) glicina y $H^+$ - Ni(II) – prolina	54
5.3.1 Sistema $H^+$ - Ni(II)-ácido dipicolínico ( $H_2C$ ) – $\alpha$ -alanina (HL)	54
5.3.2 sistema $H^+$ - Ni (II) –acido dipicolinico( $H_2C$ ) - $\beta$ -alanina (HL)	57
5.3.3 sistema $H^+$ - Ni(II)–acido dipicolinico( $H_2C$ ) - prolina (HL)	61

5.3.4 sistema $H^+$ - Ni(II)-ácido dipicolínico( $H_2C$ ) - glicina (HL)	65
6. CONCLUSIONES	70
7. BIBLIOGRAFIA	71
8. ANEXOS	75
8.1 Tablas de datos para el sistema $H^+$ - $\alpha$ - alanina	75
8.2 Tablas de datos para el sistema $H^+$ - $\beta$ - alanina	77
8.3 Tablas de datos para el sistema $H^+$ - prolina	79
8.4 Tablas de datos para el sistema $H^+$ - glicina	81
8.5 Tabla de datos para el sistema $H^+$ -ácido dipicolínico	82

## SÍMBOLOS

- $emf$  (H) Medida de fuerza electromotriz (EV)
- $E$  Potencial (mV), pila REF // S /
- $E_0$  Potencial estándar de la pila (mv)
- $J$  Constante de potencial de difusión en la unión líquida
- REF Semipila de referencia
- {H} Disolución de ácido fuerte
- {OH} Disolución de base fuerte
- {mi} Medio iónico inerte NaCl 1.0 M
- $C_{pqr}$  Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r)
- h, b, c concentración en equilibrio de  $H^+$ , Metal, Ligando.
  
- H, B, C Concentraciones totales (analíticas) de  $H^+$ ,  $Ni^{+2}$ , ligando.
- $\beta^*_{Pqr}$  Constante de estabilidad de un complejo  $H_p(Ni)_q(C)^{p+q+r}$  en el nivel C
- S Disolución problema en la celda de reacción
- T Disolución titulante
- U Suma de mínimos cuadrados
- $Z_c$  N° medio de  $H^+$  disociados por mol de ligando ( $H_2C$ )
- RMN Resonancia magnética nuclear
- nk n° de complejos
- $\sigma$  Dispersión =  $\sqrt{U/(ns.np - nk)}$
- ns, np n° de experimentos, n° de puntos en un experimento

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Química del Níquel

El Níquel es el elemento químico de número atómico 28, está situado en el grupo 10 de la tabla periódica, pertenece a la serie química de los metales de transición.<sup>1</sup>

Fue descubierto en 1751 por Alex Constedt, es un elemento bastante abundante, que constituye cerca del 0.08% de la corteza terrestre<sup>1</sup>.

La siguiente tabla muestra algunas propiedades del níquel.<sup>2</sup>

**Tabla 1.** Propiedades generales del níquel.<sup>2</sup>

Punto de fusión(°C)	Densidad (gr/ml)	Valencia	Estado de oxidación	Punto de ebullición(°C)	REF
1453	8,9	+2, +3	+2	2732	2

El níquel metálico, **figura 1**, tiene un color blanco plata, además posee conductividad térmica y eléctrica elevada.



**Figura 1.** Níquel metálico.

Finamente dividido reacciona con el aire, se disuelve fácilmente en ácidos minerales diluidos. Tiene propiedades magnéticas por debajo de 345°C, aparece en forma de metal en los meteoritos.<sup>3a</sup>

El Níquel se encuentra en la naturaleza formando silicatos, óxidos, sulfuros, sulfatos, etc. La garnierita  $(Ni, Mg)_6[(OH)_8/Si_4O_{10}]$ , **figura 2**, es una de las fuentes minerales más empleados en la extracción de este metal. Se usa frecuentemente en la fabricación de aceros especiales como el "*stainless steel*" (acero inoxidable). Igual que

muchos otros minerales, el níquel puede ser explotado por ambos métodos: cielo abierto y subterráneo.<sup>3b</sup>



**Figura 2.** La Garnierita  $(Ni, Mg)_6[(OH)_8/Si_4O_{10}]$ , es una de las fuentes minerales más empleados en la extracción de este metal.<sup>3b</sup>

Forma fundamentalmente compuestos divalentes, aunque se dan casos de estado de oxidación formales que varían entre -1 y +4.<sup>1</sup>

El níquel metálico es fuerte y duro (3.8 en la escala de Mohs), es moderadamente reactivo, es resistente a la corrosión alcalina, y no se inflama en trozos grandes, en forma metálica es un fuerte agente reductor.<sup>1</sup>

El estado de oxidación más estable, es el correspondiente para níquel (II), se encuentran ciertos óxidos y complejos de níquel (III) y la química de estados de oxidación de níquel (0) y níquel (I), es menos frecuente.<sup>1</sup>

La mayor parte de los complejos de níquel son verdes o azulados por la hidratación, o la unión de ligandos al metal.

El uso más común del níquel es como acero en productos metálicos comunes como la joyería. Si de alimentos se trata, el chocolate contiene altas cantidades de este metal.

Por otra parte la ingestión de altas cantidades de Níquel trae como consecuencia, embolia de pulmón, paros respiratorios, desordenes del corazón, asma y bronquitis crónica entre otras.

En cuanto al impacto en la naturaleza, altas concentraciones de níquel, en aguas superficiales puede disminuir el rango de crecimiento de las algas.<sup>3</sup>

El níquel tiene la capacidad de formar un gran número de complejos; tanto binarios como ternarios.

El estudio de los complejos ternarios que pueda formar este metal, se realiza pensando en el desarrollo de los estudios insulino- miméticos y antitumorales.

En los últimos años ha existido un creciente interés en torno a la bioquímica, y las posibles aplicaciones farmacológicas y toxicológicas que se reflejan en un importante número de artículos de revisión dedicados a este aspecto.

## 1.2. Química del níquel divalente

El estado de oxidación +2 del Ni ( $d^8$ ), es uno de los más importantes sobre todo en lo que se trata de su química en solución acuosa.

El  $Ni^{2+}$  forma un gran número de complejos los cuales incluyen los números de coordinación 4, 5 y 6 y todos los tipos estructurales más importantes; tales como, octaédricos, bipiramidales trigonales, piramidales cuadrados, tetraédricos y cuadrados.<sup>1</sup>

En medio acuoso se hidroliza formando especies mono y polinucleares. La **tabla 2**, muestra los productos de hidrólisis de las especies mononucleares de  $Ni^{2+}$ , reportadas en la bibliografía, en distintas condiciones experimentales.<sup>4</sup>

**Tabla 2.** Productos de hidrólisis del  $Ni^{2+}$  para los complejos mononucleares reportados en la bibliografía a 25 °C y medidas de  $emf(H)$ .<sup>4</sup>

Medio	$\log \beta_{pq0}$			Referencia
	$[NiOH]^+$	$[Ni(OH)_2](ac)$	$[Ni(OH)_3]^-$	
NaCl 1,0 M	–	-17,02(2)	–	5
0,25 M – 1,0 M $NaClO_4$	-10,50 *	–	–	6
→ fuerza iónica=0 20°C $KNO_3$	-9,86(3)	–	–	7
3,00 M $NaClO_4$	<-10,30	–	–	8
3,00 M KCl	<-10,50	–	–	9
Diluido	–	~ -19,00	-30,00	10
NaCl 1,0 M a 25 °C	-9,4(1)	-16,94(4)	–	11

Nota: \* errores no reportados

Se observa una gran discrepancia en el modelo de especies mononucleares reportadas, quizás debido al método utilizado o condiciones de medición empleadas, en cada caso.

En la **tabla 3**, se reúne toda la información concerniente a las hidroxio-especies polinucleares del  $\text{Ni}^{2+}$ .<sup>4</sup>

**Tabla 3.** Productos de hidrólisis del  $\text{Ni}^{2+}$  (complejos polinucleares) a 25 °C.<sup>7</sup>

Medio	log $\beta_{pq0}$		Referencia
	$[\text{Ni}_2(\text{OH})]^{3+}$	$[\text{Ni}_4(\text{OH})_4]^{4+}$	
NaClO <sub>4</sub> 3,00 M	<-9,50	-27,37	8
NaCl 3,00 M	-9,30	-28,42	8
NaCl 3,00 M	<-10,50	-28,55(1)	9
NaClO <sub>4</sub> 1,50 M	–	-27,05(4)	12
LiClO <sub>4</sub> 3,00 M	–	-27,32(8)	13
LiClO <sub>4</sub> 3,00 M / 0,1 mol fracción molar en dioxano	–	-27,11(8)	13
LiClO <sub>4</sub> 3,00 M / 0,2 mol fracción molar en dioxano	–	-27,04(4)	13
NaCl 1,0 M a 25 °C	–	-27,73(3)	11

Nota: \* errores no reportados

A diferencia de la **tabla 2**, en esta se puede observar que los valores de las constantes reportadas por los diversos autores en las diferentes condiciones de medición concuerdan bastante bien, para el tetrámero y el dímero.

### 1.3. Química de los aminoácidos

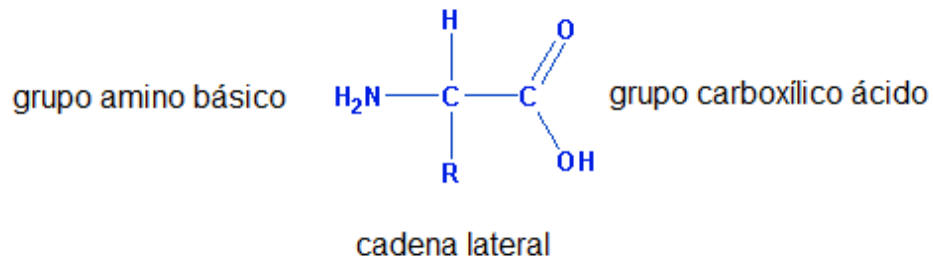
Los aminoácidos son compuestos sólidos, incoloros, cristalizables, de elevado punto de fusión (generalmente por encima de los 200 °C).<sup>14</sup>

Son solubles en agua, con actividad óptica, esto se manifiesta por la capacidad de girar el plano de la luz polarizada, que atraviesa una disolución de aminoácido, esto es debido a la asimetría del carbono que está unido a cuatro radicales diferentes (a excepción de la glicina).<sup>14</sup>

Presentan un comportamiento anfótero, esto es porque en disolución acuosa pueden ionizarse, dependiendo del pH.<sup>14</sup>

Los aminoácidos son los monómeros de las proteínas. Dos aminoácidos se combinan en una reacción de condensación que libera agua formando un enlace. Estos dos restos de aminoácidos forman un dipéptido. Si se une un tercer aminoácido se forma un tripéptido y así sucesivamente, para formar un polipéptido. Se hablará de proteína cuando la cadena polipeptídica supere los 50 aminoácidos o el peso molecular total supere los 5.000 unidades másica (uma). Existen unos 20 aminoácidos distintos que componen las proteínas. La unión química entre aminoácidos en las proteínas se produce mediante un enlace peptídico. Esta reacción ocurre de manera natural en los ribosomas, tanto del retículo endoplasmático como del citosol.<sup>14</sup>

Los aminoácidos poseen dos grupos funcionales característicos, un grupo amino  $-NH_2$  y un grupo carboxílico  $COOH^-$ . En general todos los aminoácidos de un hidrolizado son de tipo alfa, **figura 3**.<sup>13</sup>



**Figura 3.** Estructura general de un aminoácido. <sup>15</sup>

El esqueleto carbonado R es característico del aminoácido en cuestión y es el que lo distingue del resto de los aminoácidos. Se le llama  $\alpha$  al carbono que posee los grupos amino y grupo carboxílico. Dentro del grupo de los aminoácidos naturales, se hallan aquéllos que son sintetizados por el organismo humano, los cuales son llamados *no esenciales*, mientras que los que no son sintetizados se denominan *esenciales* y son suministrados en la dieta diaria. <sup>15</sup>

La serie de los 20 aminoácidos más importantes poseen 4 sustituyentes distintos mostrando actividad óptica, lo que significa que pueden girar la luz polarizada cuando se examinan en un polarímetro. Por esta razón existen esteroisómeros de los aminoácidos denominados enantiómeros, cuyas estructuras son imágenes especulares que no se superponen, es decir, son moléculas *quirales*. <sup>15,16</sup>

### 1.3.1. Clasificación de los aminoácidos

La forma predominante de los aminoácidos depende del *pH* de la disolución. Los aminoácidos se clasifican según sea su carácter: neutros (alifáticos, aromáticos, azufrados y secundarios), ácidos y básicos.

Sin embargo, tiene más significado clasificarlos según la polaridad del grupo R:  
En este caso la clasificación es:

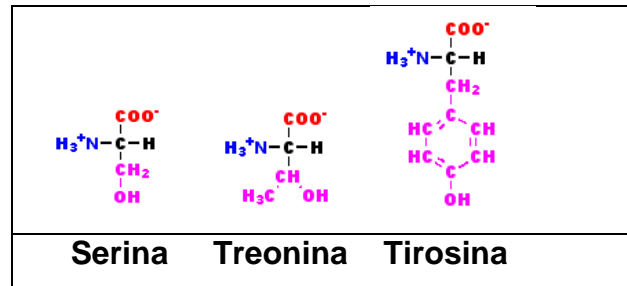
**Aminoácidos con grupo R hidrófobos:** Esta familia contiene 5 aminoácidos con el grupo R = hidrocarburos alifáticos: Alanina, Leucina, Isoleucina, Valina y Prolina. Dos con anillos aromáticos y uno con azufre: Fenilalanina, Triptofano y Metionina respectivamente, **tabla 4.** <sup>15</sup>

**Tabla 4.** Aminoácidos cuyo grupo R son hidrofóbicos.<sup>15</sup>

Alanina	Leucina	Isoleucina	Valina	Prolina
Fenilalanina	Triptofano	Metionina		

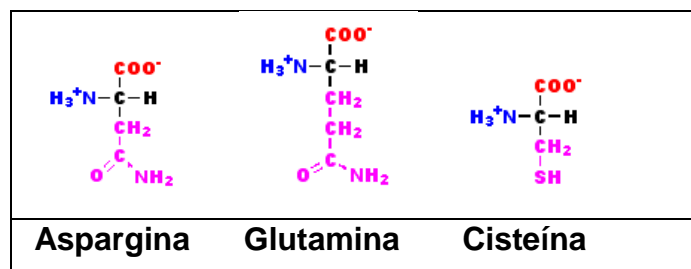
**Aminoácidos con grupo R polares sin carga:** son relativamente más solubles en agua que los primeros. Los R son grupos funcionales polares neutros que forman fácilmente enlaces con el hidrógeno del agua. Estos aminoácidos son la Serina, Treonina y la Tirosina, **tabla 5.**

**Tabla 5.** Aminoácidos cuyo grupo R son polares sin carga.



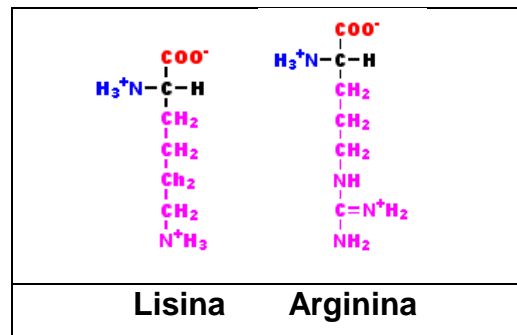
Como se puede apreciar en las estructuras de estos aminoácidos la polaridad se debe al grupo OH característico de los mismos. También pertenecen a este grupo la Aspargina, la Glutamina y la Cisteína, **tabla 6**. La polaridad de los dos primeros se debe a la presencia de sus grupos amínicos y la polaridad de la cisteína al grupo –SH. Existe un aminoácido fronterizo en este grupo llamado glicocola, puesto que se clasifica como un aminoácido no polar, pero su grupo R que es el hidrógeno es demasiado pequeño para que pueda influir en la polaridad de los grupos amínicos y carboxilo.<sup>13</sup>

**Tabla 6.** Aminoácidos cuyo grupo R son polares cargados.



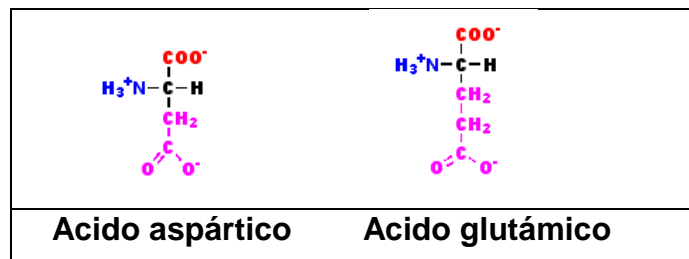
**Aminoácidos con grupo R cargado positivamente:** Son aminoácidos básicos en los que el grupo R posee carga positiva a *pH* 7: la Lisina que contiene dos grupos amínicos en la cadena alifática, la Arginina que contiene un grupo guanidinio con carga positiva, y la Histidina que contiene la función imidazolío, que es débilmente básica, **tabla 7**.

**Tabla 7.** Aminoácidos cargados positivamente.



**Aminoácidos con grupo R cargado negativamente:** pertenecen a este grupo los ácidos Aspártico y Glutámico, cada uno posee un segundo grupo carboxilo que se halla ionizado por completo lo que le confiere la carga negativa a *pH* 7, **tabla 8**.

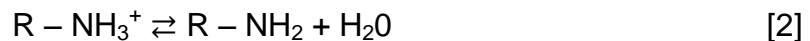
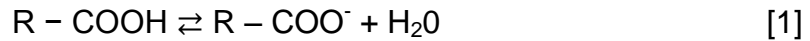
**Tabla 8.** Aminoácidos cargados negativamente.



Además de los 20 aminoácidos corrientes, se conocen otros 150 que se encuentran en las células y en diferentes tejidos en forma libre o combinada, pero nunca en las proteínas; la mayor parte son derivados de los alfa .aminoácidos, pero también existen  $\beta$ -aminoácidos y  $\gamma$ . Algunos actúan como precursores o intermediarios importantes en el metabolismo. Como la  $\beta$ -alanina que es precursor de la vitamina del ácido pantoténico.<sup>15</sup>

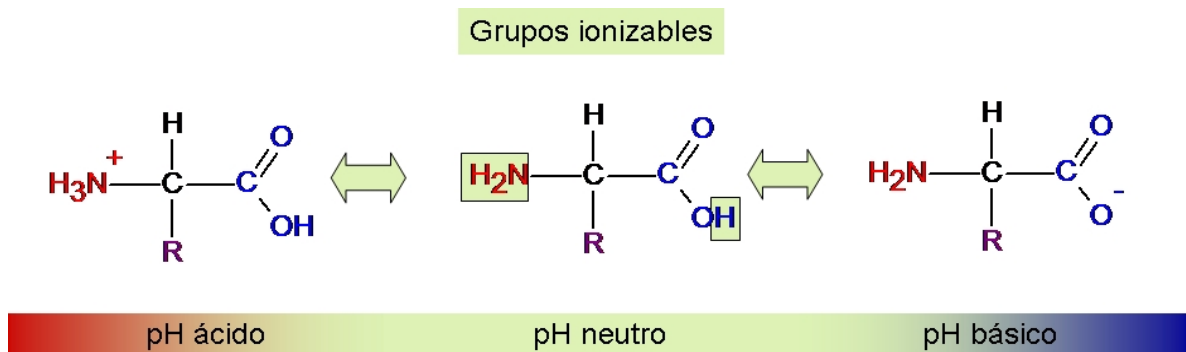
### 1.3.2. Características acido-base de los aminoácidos

La estructura real de un aminoácido es iónica y depende del  $pH$  del medio. Como resultado de su capacidad de ionización se generan reacciones de equilibrio iónico que pueden ser descritas de acuerdo a las ecuaciones [1] y [2].



Como los aminoácidos contienen el grupo ácido ( $-\text{NH}_3^+$ ) y básico ( $-\text{COO}^-$ ), son anfóteros (tienen propiedades ácidas y básicas). La forma predominante del aminoácido depende del  $pH$  de la solución.<sup>17,18</sup>

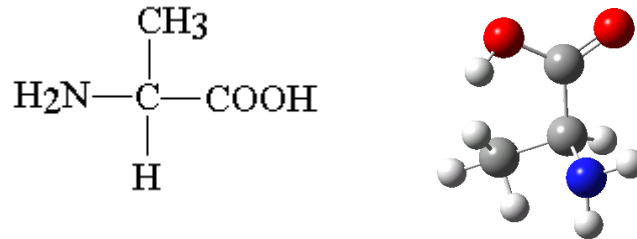
Los aminoácidos presentan una carga positiva en soluciones ácidas ( $pH$  bajo) y carga negativa en soluciones básicas ( $pH$  alto). Hay un  $pH$  intermedio donde las dos formas del aminoácido se encuentran en la misma proporción, como un zwitterión (ión dipolar) con una carga neta de cero. A este  $pH$  se le denomina punto isoeléctrico.<sup>17,18</sup>



**Figura 4.** Equilibrio ácido-base de un aminoácido HC.

### 1.3.3. Características de la $\alpha$ y $\beta$ -alanina

La  $\alpha$ -alanina (ácido 2-amino propanóico), **figura 5**, es uno de los aminoácidos no esenciales, ya que es sintetizado en el organismo e interviene en el metabolismo de la glucosa, un carbohidrato simple que el organismo utiliza como fuente de energía.<sup>14,19</sup>



**Figura 5.** Estructura del aminoácido  $\alpha$  – alanina.<sup>18</sup>

Si nos encontramos en una situación de ayuno, el músculo libera aminoácidos debido tanto a la degradación de proteínas moleculares como a la síntesis de éstos, que en un 60% son alanina y glutamina. La alanina sintetizada sale a la corriente sanguínea y es captada por el hígado, donde se metaboliza y mediante un proceso de gluconeogénesis se transforma en glucosa. Parte de la glucosa consumida por el músculo vuelve al hígado y se transforma de nuevo en alanina; este ciclo es conocido como ciclo glucosa-alanina. Este aminoácido se puede clasificar como neutro y fuertemente hidrofóbico.<sup>14,19</sup>

La  $\alpha$ -alanina es un sólido de sabor dulce. Se encuentra frecuentemente en la carne, el pollo, el pescado, los huevos y los productos lácteos; también algunos vegetales ricos en proteínas. Asimismo, está presente en altas concentraciones en el tejido muscular; es uno de los aminoácidos más usados en la construcción de proteínas.<sup>14,19</sup> La  $\alpha$ -alanina en nuestro cuerpo puede inhibir o reducir la neurotransmisión en el cerebro. Ha mostrado ser capaz de estimular la producción de anticuerpos y puede ayudar a estabilizar el nivel de glucosa en sangre en personas con hipoglucemia.<sup>20</sup>

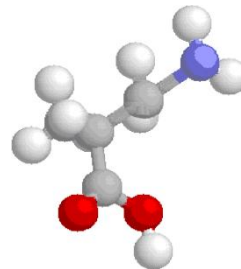
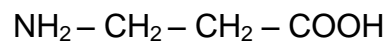
La **tabla 9**, reúne las constantes de acidez, reportadas en la bibliografía, a diferentes condiciones de temperatura y medio iónico para la  $\alpha$ -alanina.

**Tabla 9.** Constantes de acidez para el sistema  $H^+$ - $\alpha$ -alanina, reportadas en la bibliografía, a diferentes medios iónicos, a 25 °C y concentración 1,0 M.<sup>18</sup>

Método	Medio iónico	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	Ref.
<i>emf</i> (H)	NaClO <sub>4</sub>	-	9,710*	21
<i>emf</i> (H)	KNO <sub>3</sub>	2,450*	9,826*	22
Cal	NaClO <sub>4</sub>	-	9,910*	23
<i>emf</i> (H)	NaNO <sub>3</sub>	2,415*	9,746*	24
<i>emf</i> (H)	NaClO <sub>4</sub>	2,350*	9,750*	25
<i>emf</i> (H)	KNO <sub>3</sub>	-	9,700*	26
<i>emf</i> (H)	NaClO <sub>4</sub>	2,490*	9,790*	27
<i>emf</i> (H)	NaCl	2,53(3)	9,68*	18

Nota: \* errores no reportados

La  $\beta$ -alanina (ácido 3-amino propanóico), **figura 6**, se caracteriza por poseer el grupo amino en el carbono beta de la cadena que posee la función ácido carboxílico. Este aminoácido es el precursor de la vitamina B5 y se ha demostrado que reduce los efectos del colesterol en las ratas, además, actúa como vasodilatador periférico.<sup>28</sup>



**Figura 6.** Estructura del aminoácido  $\beta$ -alanina<sup>28</sup>.

La **tabla 10**, presenta las constantes de acidez, reportadas en la bibliografía, a diferentes condiciones de temperatura y medio iónico para la  $\beta$ -alanina.

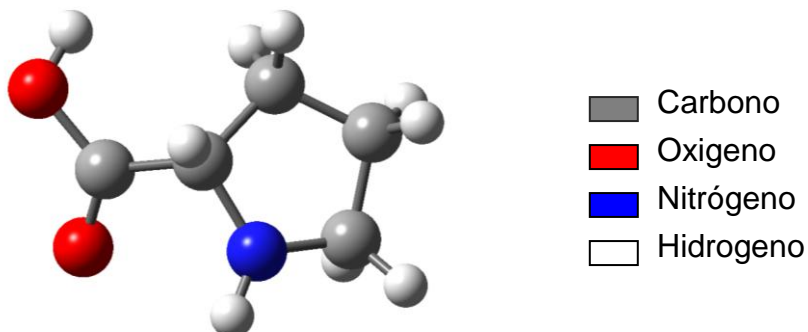
**Tabla 10.** Constantes de acidez para el sistema  $H^+$ -  $\beta$ -alanina, reportado en la bibliografía en diferentes medios iónicos, a 25 ° C y concentración 1,0 M.

Método.	Medio iónico	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	Ref.
<i>emf</i> (H)	NaNO <sub>3</sub>	3,683*	10,155*	29
<i>emf</i> (H)	NaClO <sub>4</sub>	3,740*	10,260*	31
<i>emf</i> (H)	NaCl	3,660*	10,180*	30
<i>emf</i> (H)	NaCl	3,70(4)	9,98(4)	18

Nota: \* errores no reportados

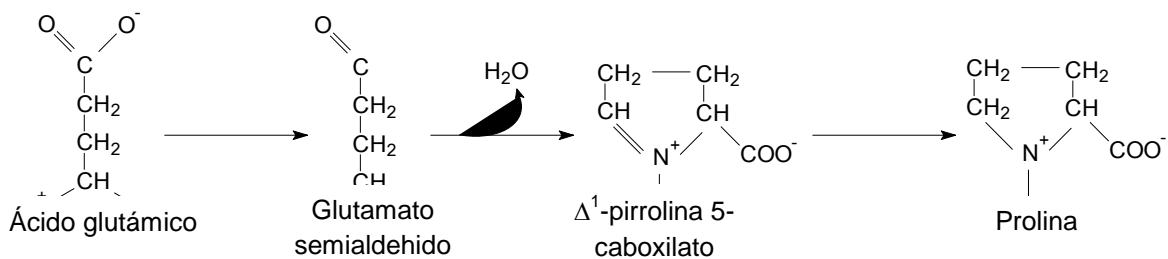
#### 1.3.4. Características de la prolina

La prolina (ácido 2-pirrolidin carboxílico), **figura 7**, es de carácter no esencial, La prolina es un iminoácido (posee un grupo amino secundario), y no un aminoácido.<sup>32</sup> Su fórmula molecular de C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N y posee un punto isoeléctrico de 6.30.



**Figura 7.** Estructura molecular de la prolina ( $\text{HC} \rightleftharpoons \text{HC}^+$ ).<sup>32, 33</sup>

La prolina puede ser sintetizada en el organismo a partir del ácido glutámico, **figura 7**. En primer lugar, el grupo gamma carboxílico del glutamato reacciona con ATP para formar un acilo fosfato. Este anhídrido mixto se reduce después a aldehído mediante NADPH. El gamma semialdehído glutámico se cicla, con pérdida de agua, para formar pirrolina-5-carboxilato, que a su vez, se reduce con NADPH para dar prolina.



**Figura 8.** Síntesis de la prolina a partir del ácido glutámico.<sup>32, 33</sup>

La cadena lateral de la prolina está enlazada a la vez al grupo amino y al carbono alfa de lo cual resulta una estructura cíclica. La prolina tiene cierta rigidez por su estructura cíclica, por lo que actúa como una discontinuidad en las alfa hélices o laminas beta. La prolina no se puede acomodar en una hélice alfa (excepto en sus extremos).<sup>32</sup>

La prolina es necesaria para la producción de colágeno y cartílagos. Mantiene a los músculos y las articulaciones flexibles, además que ayuda a reducir las arrugas de

la piel al pasar el tiempo. Es necesaria para mantener una piel y los tejidos conjuntivos sanos, en especial los sitios en que estos han sido dañados. La prolina y la lisina son necesarios para producir hidroxiprolina y la hidroxilisina, dos aminoácidos esenciales que conforman el colágeno. El colágeno ayuda a reparar cartílago y servir de amortiguador para las articulaciones y las vértebras.<sup>32, 33</sup>

A la prolina se le ha estudiado las constantes de acidez, utilizando varios métodos, temperaturas y medios iónicos. En la **tabla 11** se presenta las constantes de acides de la prolina.

**Tabla 11.** Valores de  $pK_a$  del sistema  $H^+$ -prolina, reportados en la bibliografía, en diferentes condiciones.

METODO	Concentración. (mol/litro)	Medio iónico	T (°C).	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	Referencia
<i>emf</i> (H)	0,25	NaCl	25	1,95	10,51*	34
RMN	1,0	NaCl	40	1,68	-	35

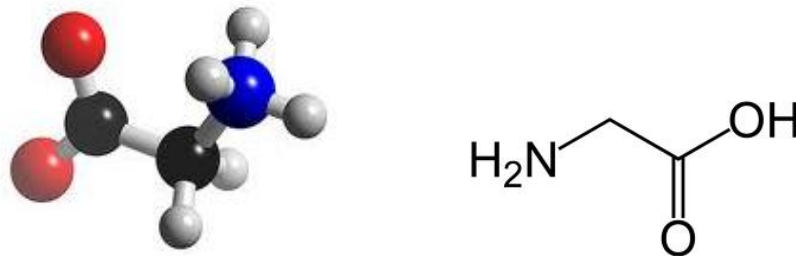
Nota: \* errores no reportados

### 1.3.5. Características de la glicina

La glicina es el aminoácido más pequeño y el único no quiral de los 20 aminoácidos presentes en la célula. Su fórmula química es  $NH_2CH_2COOH$  y su masa molecular es 75,07. Es de carácter no esenciales, ya que es sintetizado en el organismo, se utiliza para producir gran número de sustancias; por ejemplo, el grupo  $C_2N$  de todas las purinas se consigue gracias a ella. También es usado como bloque edificante de proteínas, ADN, fosfolípidos, colágeno y creatina para el cuerpo, que el organismo utiliza como fuente de energía.<sup>36,37</sup>

La glicina es el neurotransmisor más importante en la medula espinal y en el tallo cerebral de los vertebrados. Estudios entre atletas han demostrado que incrementa el nivel de creatina en los músculos y también de las somatotrofinas; de esta manera es posible beneficiarse con un incremento en la fuerza y masa muscular. Es también utilizada por el hígado para eliminar fenoles que son tóxicos y para formar sales biliares. Es un neurotransmisor inhibitor en el cerebro al que protege en convulsiones como epilepsia, útil en la ansiedad y el insomnio, ayuda en la cicatrización de heridas, acidez excesiva del estómago y en la capacidad cognitiva y la memoria.<sup>36</sup>

La glicina se encuentra en muchos alimentos con alto contenido de proteínas, como el pescado, la carne, el pollo, los frijoles y los productos lácteos. Existe información científica confiable que demuestra que la glicina reduce ciertos síntomas de esquizofrenia y mejora la evaluación psiquiátrica.<sup>37</sup> La glicina posee la estructura de la **figura 9**.



**Figura 9.** Estructura de la glicina.<sup>37</sup>

En la **tabla 12** se presentan los valores de  $pK_a$  reportados en la bibliografía, obtenidos a una concentración 1,0M a 25°C.<sup>38</sup>

**Tabla 12.** Constantes de acidez ( $pK_a$ ) del sistema  $H^+$  - glicina, reportadas en la bibliografía.

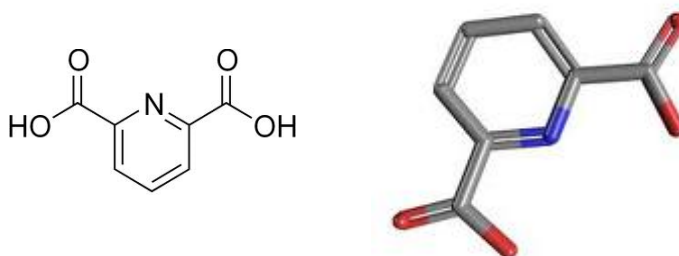
Método	Medio	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	REF.
--------	-------	-----------	-----------	------

	iónico			
$emf(H)$	NaCl	2,49*	9,73*	39
$emf(H)$	NaCl	2,43*	9,653*	40
$emf(H)$	NaCl	2,41*	9,652*	41
$emf(H)$	NaCl	2,42*	9,65*	42
$emf(H)$	NaCl	2,45*	9,63*	43

Nota: \* errores no reportados

#### 1.4. Características del Acido dipicolínico

El ácido dipicolínico ( $H_2dipic$ ) es el nombre abreviado del ácido piridin – 2,6 – dicarboxílico, **figura 10**.



**Figura 10.** Estructura molecular del ácido dipicolínico.<sup>44,45</sup>

Recientemente este ácido ha llamado la atención de los investigadores por su baja toxicidad para ser utilizado como ligando. Posee dos grupos ácido carboxílicos en posición orto respecto al nitrógeno piridínico, y se comporta como un ligando potencialmente tridentado.<sup>44</sup>

El ácido dipicolínico es un versátil donador capaz de formar complejos quelatos estables. Varios iones metálicos exhiben diversos modos de coordinación con este ligando, tales como, bidentado o tridentado, estabilizando estados de oxidación poco estables.<sup>44,45</sup>

En la **tabla 13** se presentan valores de  $pK_a$  del ácido dipicolínico, obtenidos empleando medidas de fuerzas electromotrices  $emf(H)$ .<sup>46</sup>

**Tabla 13.** Valores de  $pK_a$  reportados en la bibliografía para el sistema  $H^+$  – ácido dipicolínico, en diferentes condiciones experimentales.

Concentración (Mol/ litro)	Medio iónico	Temperatura (°C)	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	Referencia
0,10	NaCl	30	1,65*	4,56*	47
1,0	NaCl	25	2,29(2)	4,41(2)	44
1,0	NaCl	25	2,43(2)	4.55(2)	46

Nota: \* errores no reportados

Se observan pequeñas diferencias en los valores de  $pK_a$  reportados atribuido a posibles errores experimentales.

## 1.5. Complejos de Níquel (II)

### 1.5.1 Complejos de $H^+$ - Ni (II) - $\alpha$ -alanina

En la **tabla 14**, se presentan los únicos trabajos encontrados en la bibliografía, en las mismas condiciones de trabajo que serán empleadas en esta investigación, donde reportan la formación de los complejos  $[NiC]^+$ ,  $NiC_2$  y  $[NiC_3]^-$  con sus respectivas constantes de formación para el sistema  $H^+$ -  $Ni^{2+}$ - $\alpha$ -alanina.

**Tabla 14.** Constantes de formación reportadas en la bibliografía para el sistema  $H^+$ - $Ni^{2+}$ - $\alpha$ -alanina .

Método	Medio iónico	T (°C)	Concentración (mol/litros)	$\log \beta^*_{011}$ [NiC] <sup>+</sup>	$\log \beta^*_{012}$ NiC <sub>2</sub>	$\log \beta^*_{013}$ [NiC <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	Ref.
<i>emf</i> (H)	NaCl	37	0,15	5,261*	9,567*	12,36*	48
<i>emf</i> (H)	NaCl	25	1,0	5,32(4)	9,69(3)	12,68(6)	18

Nota: \* errores no reportados

### 1.5.2. Complejos de $H^+$ -Ni (II)- $\beta$ -alanina

En la **tabla 15**, se muestran solo dos trabajos encontrados en la bibliografía en las mismas condiciones de trabajo que serán empleadas en esta investigación, donde reportan la formación de los complejos [NiC]<sup>+</sup>, NiC<sub>2</sub> y [NiC<sub>3</sub>]<sup>-</sup> con sus respectivas constantes de formación para el sistema  $H^+$ - $Ni^{2+}$ - $\beta$ -alanina.

**Tabla 15.** Constantes de formación reportadas en la bibliografía para el sistema  $H^+$ - $Ni^{2+}$ - $\beta$ -alanina. A 25°C.

Método	Medio iónico	Concentración. (mol/ litro.)	$\log \beta_{011}$ [NiC] <sup>+</sup>	$\log \beta_{012}$ [NiC <sub>2</sub> ]	$\log \beta_{013}$ [NiC <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	Ref.
<i>emf</i> (H)	NaCl	1,00	4,45*	7,75*	9,95*	39
<i>emf</i> (H)	NaCl	1,00	4,84(8)	8,08(9)	9,40(1)	18

Nota: \* errores no reportados

### 1.5.3. Complejo de H<sup>+</sup>- Ni (II) – prolina

En la **tabla 16**, se muestra el único trabajo encontrado en la bibliografía en las mismas condiciones experimentales que serán empleadas en esta investigación, donde se reporta la formación de los complejos [NiC]<sup>+</sup>, NiC<sub>2</sub> y [NiC<sub>3</sub>]<sup>-</sup> similares a los casos anteriores con sus respectivas constantes de formación para el sistema H<sup>+</sup>- Ni<sup>2+</sup>- prolina.

**Tabla 16.** Constantes de formación reportadas en la bibliografía para el sistema H<sup>+</sup>- Ni<sup>2+</sup>-prolina. A 25 °C.

Medio iónico	Método	Concentración( mol/litro)	log β* <sub>pqr</sub> [NiC] <sup>+</sup>	Log β* <sub>pqr</sub> NiC <sub>2</sub>	log β* <sub>pqr</sub> [NiC <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	Ref.
NaCl	<i>emf</i> (H)	1,0	5,78(5)	10,53(5)	13,10(1)	39

### 1.5.4. Complejos de H<sup>+</sup>- Ni (II) -glicina

En la **tabla 17**, se reúnen diferentes trabajos encontrados en la bibliografía en las mismas condiciones experimentales que serán empleadas en esta investigación, donde reporta la formación de los complejos [NiC]<sup>+</sup>, NiC<sub>2</sub> y [NiC<sub>3</sub>]<sup>-</sup> con sus respectivas constantes de formación para el sistema H<sup>+</sup>- Ni<sup>2+</sup>- glicina.

**Tabla 17.** Constantes de formación reportadas en la bibliografía para el sistema H<sup>+</sup>- Ni<sup>2+</sup>-glicina, en medio iónico NaCl 1,0 M a 25 °C, empleando medidas de fuerzas electromotriz.

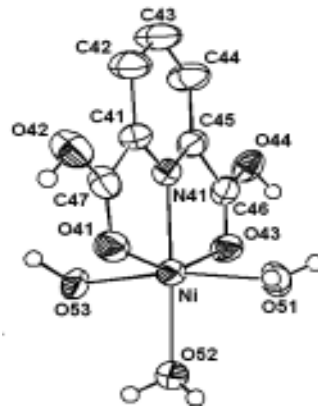
log β* <sub>pqr</sub> [NiC] <sup>+</sup>	log β* <sub>pqr</sub> NiC <sub>2</sub>	log β* <sub>pqr</sub> [NiC <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	Ref.
5,638*	10,391*	13,922*	39
5,64*	10,39*	13,9*	40

5,62*	10,36*	13,43*	42
5,58*	10,30*	13,75*	43

Nota: \* errores no reportados

### 1.5.5. Complejos de H<sup>+</sup>- Ni(II) – ácido dipicolínico

En el 2006 T.K. Prasad y M.V. Rajasekharan,<sup>49</sup> sintetizaron el complejo [Ni(dipicH<sub>2</sub>)(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] determinando su estructura por rayos X, **figura 11**.



**Figura 11.** Estructura molecular del complejo [Ni(dipicH<sub>2</sub>)(OH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] (rayos X).<sup>49</sup>

En la **tabla 18** se muestran los valores de las constantes de formación de los complejos reportados en la bibliografía del sistema H<sup>+</sup> – Ni<sup>2+</sup> – ácido dipicolínico.<sup>44</sup>

**Tabla 18.** Constantes de formación de los complejos reportadas en la bibliografía para el sistema H<sup>+</sup> – Ni(II) – ácido dipicolínico, obtenidas en NaCl 1,0M a 25 °C utilizando medidas de *emf*(H).

Condiciones	log β* <sub>011</sub>	log β* <sub>012</sub>	log β* <sub>013</sub>	Ref.
NaCl 1,0 M/ 25 °C	6,83(5)	12,60(5)	17,19(6)	44

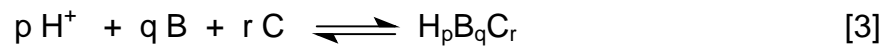
**1.5.6. Complejos ternarios, Ni<sup>2+</sup>-ácido dipicolínico, con los aminoácidos:  $\alpha$  - alanina,  $\beta$ -alanina, prolina y glicina**

No existen referencias acerca de la formación de complejos en este sistema ternario.

## 2. FUNDAMENTO TEÓRICO

### 2.1. Ley de acción de masas

La interacción de varios reactantes **H**, **B** y **C** para formar uno o varios complejos de forma  $H_pB_qC_r$ , brevemente (p, q, r), según la reacción de equilibrio del [3], en disolución acuosa, se cuantifica a través de la ley de acción de masas (LAM), según la ecuación [4],



donde  $h$ ,  $b$ ,  $c$  son las concentraciones en equilibrio de los reactivos H, B, C y  $c_{pqr}$ ,  $\beta_{pqr}$  y  $\phi_{pqr}$  representan la concentración, la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p, q, r), respectivamente.<sup>50</sup>

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

### 2.2. Escala de actividades y constantes de estabilidad

Desde los años cincuenta se ha impuesto el uso del método del medio iónico en el estudio de equilibrios de disolución, es decir, en lugar de usar agua como disolvente, utilizar una disolución concentrada de una sal inerte, como NaCl 1,0 M y mantener la concentración de las especies reaccionantes, y productos (p, q, r) mucho más baja que la de los iones del medio, es decir,  $Na^+$  y  $Cl^-$ , entonces es posible emplear concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas como la ley de acción de masas, la ecuación de Nerst, etc.<sup>50</sup>

Aunque parezca incorrecto, esto es tan válido como lo tradicional, ya que la única diferencia radica en que se está utilizando una escala de actividades diferente. La escala de actividades del medio iónico se define considerando que los coeficientes de actividad se acercan a la unidad, conforme la composición de la disolución se acerca a la del disolvente, es decir, el medio iónico puro.<sup>51</sup>

Experimentalmente, se ha demostrado que los coeficientes de actividad permanecen constantes e iguales a la unidad, dentro de los errores experimentales, siempre que las concentraciones de los reactivos y productos se mantengan a un nivel inferior a un 20% de la concentración de los iones del medio.<sup>52</sup>

En consecuencia, en la LAM [4] se tiene que  $\Phi_{pqr} = 1$  y análogamente al caso clásico de agua como disolvente, las constantes de equilibrio  $\beta_{pqr}$  pueden considerarse como constantes termodinámicas en el medio iónico elegido, por ejemplo, NaCl 1,0 M y por tanto, la concentración en equilibrio de un determinado complejo (p, q, r) viene dada por [5].<sup>52</sup>

$$C_{pqr} = \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [5]$$

### 2.3. Medidas de $emf(H)$

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

En este trabajo la concentración de los iones  $H^+$  en equilibrio,  $h$ , se determinará mediante la pila [6], donde REF = NaCl 1,0 M / NaCl 1,0 M,  $Hg_2Cl_2$  / Hg, Pt;



S = disolución problema en equilibrio y EV = electrodo de vidrio.

A 25 °C el potencial ( $mV$ ) de la pila [6] viene dado por la ecuación [7], siendo  $E_0$  el potencial normal y J, una constante relacionada con el potencial de difusión en la unión líquida //.<sup>52</sup>

$$E = E_0 + J h + 59.16 \log h \quad [7]$$

Ahora bien, en disoluciones que sólo contengan ácido o base fuerte, se cumple el balance de  $H^+$  [8].<sup>53</sup>

$$h = H + K_w h^{-1} \quad [8]$$

A  $pH < 7$  se tiene que  $h = H$  y la ecuación [7] se transforma en la [9].

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

En consecuencia, se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila [6], valorando con una alícuota de la solución **{H}** por adiciones sucesivas de la disolución **{OH}**, hasta alcanzar el punto de equivalencia. <sup>54</sup>

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivo general

Estudiar la formación de complejos ternarios en el sistema Ni (II) – ácido dipicolínico y los aminoácidos,  $\alpha$ -alanina,  $\beta$ -alanina, prolina y glicina, en NaCl 1,0 M a 25 °C, empleando medidas de  $emf(H)$ .

#### 3.2. Objetivos específicos

- Determinar las constantes de acidez del: ácido dipicolínico y los aminoácidos,  $\alpha$ -alanina,  $\beta$ -alanina, prolina y glicina, empleando NaCl 1,0 M como medio iónico a una temperatura de 25 °C.
- Determinar las constantes de formación de los complejos ternarios formados en los sistemas;

H+- Ni<sup>2+</sup>- ácido dipicolínico- $\alpha$ -alanina

H+- Ni<sup>2+</sup>- ácido dipicolínico- $\beta$ -alanina

H+- Ni<sup>2+</sup>- ácido dipicolínico-prolina

H+- Ni<sup>2+</sup>- ácido dipicolínico-glicina

Empleando medidas de  $emf(H)$  y utilizando NaCl 1,0 M como medio iónico a una temperatura de 25 °C.

## 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 4.1. Reactivos y disoluciones

- a. Calibración del material volumétrico
- b. Se utilizaran los siguientes reactivos

**Tabla 19.** Reactivos y solventes a emplear en los experimentos.

<b>Reactivos.</b>
Acido Clorhídrico (HCl ). Fixanal Riedel de – Haën 99%
NaOH Fixanal Riedel de – Haën 99%
NaCl Riedel de – Haën 99%
$\alpha$ -alanina, $\beta$ -alanina, porolina y glicina Merck
N <sub>2</sub> libre de O <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub>
Agua tridestilada
Ftalato acido de potasio (KHC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ).
Dicloruro de Níquel Hexahidratado( NiCl <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O) Merck
N <sub>2</sub> libre de O <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub>
Fenolftaleína

## 4.2. Preparación de las soluciones

A partir de estos reactivos se prepararon las siguientes disoluciones:

**{OH}**  $\equiv$  disolución de (NaCl 1,0 M), (NaOH 100 mM), se prepararon por pesada de NaCl y después agregando la ampolla de NaOH, aforando a 1,0 L en atmósfera de N<sub>2</sub> y normalizando con ftalato ácido de potasio.

**{H}**  $\equiv$  disolución de (NaCl 1,0 M), (HCl 100 mM), se preparó igualmente por pesada de NaCl y luego agregando la ampolla de HCl, aforando a 1,0 L en atmósfera de N<sub>2</sub> y normalizando frente a la disolución **{OH}**.

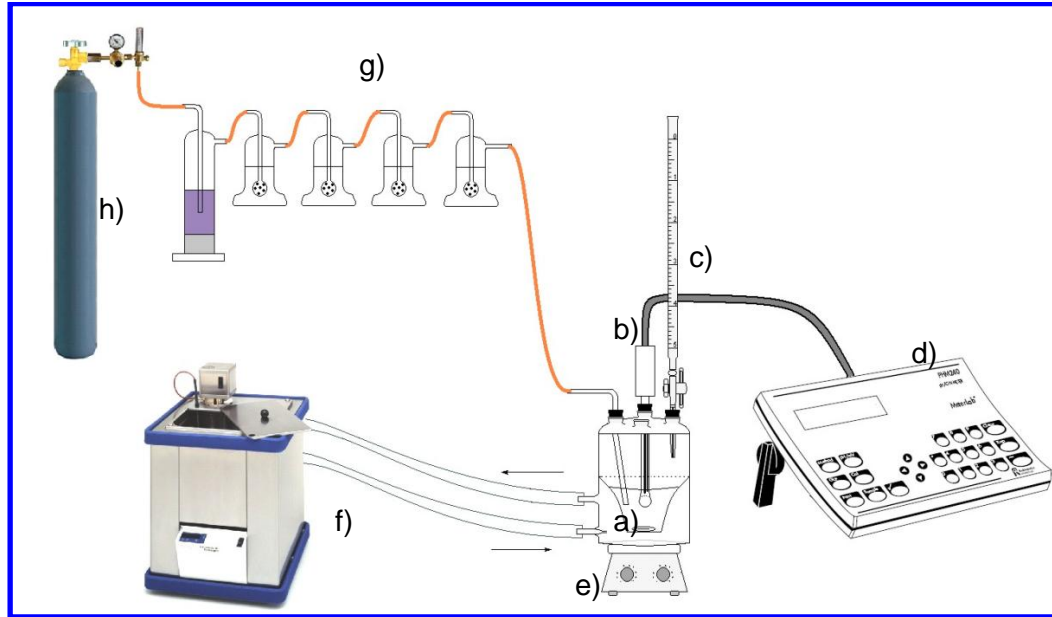
**{Ni<sup>2+</sup>}**  $\equiv$  disoluciones de Ni (II) 25,3 mM y 249,0 mM se prepararon por pesada directa de la sal NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O. Seguidamente se añadió una cantidad pesada de NaCl (1,0 M) y una alícuota de 5,0 mL de HCl 1,0 M.

**{H<sub>2</sub>C}**  $\equiv$  disolución de ácido dipicolínico 62,49 mM en NaCl (1,0 M) se preparó a partir del producto comercial recristalizado y seco más la cantidad de medio iónico NaCl para obtener una concentración 1,0 M.

### 4.3. Instrumentos de medida

- (a) Vaso de reacción (100 mL) Metrohm EA 876 – 20
- (b) Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer PH C2401–8.
- c) Bureta para añadir reactivo
- d) *pH*-metro Radiometer PHM 240
- e) Sistema de agitación.
- (f) Termostato de agua
- (g) vasos lavadores de N<sub>2</sub>
- (h) Bombona de gas

En la **figura 12**, se muestra un esquema del equipo empleado.



**Figura 12.** Montaje del sistema de medidas de  $emf(H)$ . a) Celda de reacción. b) Electrodo de vidrio con referencia interna. c) Bureta para añadir reactivo. d) pH-metro. e) Sistema de agitación. F) Termostato de agua. g) Vasos lavadores. h) Bombona de gas.<sup>18</sup>

#### 4.4. Procedimiento de medida

Las medidas de  $emf(H)$ , se llevaron a cabo valorando una disolución **S** contenida en el reactor, **figura 9a**, con alícuotas sucesivas de una disolución **T** añadidas desde una bureta. Se uso un reactor de vidrio Pyrex de paredes dobles, termostatzado a 25.0 °C, haciendo bombear agua desde un termostato a 25.0 °C. El reactor está provisto de una tapa con varias bocas disponibles, en las cuáles se colocan el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y la salida de gases.

La disolución contenida en el reactor se mantuvo agitada magnéticamente bajo atmósfera de  $N_2$ , libre de  $CO_2$  y  $O_2$ , burbujeando el gas a través de una serie de frascos lavadores que contienen disoluciones de Ni(II) en medio ácido y en presencia de Zn(Hg), HCl 0.1 M, NaOH 0.1 M y NaCl 1.0 M, con el fin de eliminar  $O_2$ , impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico, respectivamente. Tanto el equipo, como el operador se mantuvieron en un ambiente termostatzado a 25.0 °C.

Se realizaron varios experimentos, cada uno de los cuales comprendió dos etapas. La *etapa 1*, una titulación ácido-base fuerte, que permite determinar los parámetros  $E_0$  y  $J$  de la pila [4]. En el estudio del sistema  $H^+$  - $Ni^{2+}$ - ácido dipicolínico-ligando, después de culminar la *etapa 1*, en la *etapa 2* se añadió un volumen de  $Ni^{2+}$ , de ácido dipicolínico y del ligando L, de tal manera de tener distintas relaciones molares **R** de  $Ni^{2+}$ : ácido dipicolínico-ligando L, **R** = 1:1:1, 1:2:1 y 1:1:2, seguidamente se agrego desde una bureta porciones de la disolución **{H}** u **{OH}** con la finalidad de determinar la estequiometria (p, q, r) y las constantes de estabilidad  $\beta_{pqr}$  de las especies formadas.

## 4.5. Análisis de los datos

Los datos experimentales  $[H, B, C, E_o, J, (v, E)_{np}]_{ns}$  ( $ns = n^\circ$  de experimentos,  $np = n^\circ$  de puntos en cada experimento) fueron tratados utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados LETAGROP.<sup>55</sup>

Para la *etapa 1* se minimizo la función [10] para obtener así los valores definitivos de  $E_o$  y  $J$  de la pila [6].

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad [10]$$

Los datos de la *etapa 2* fueron analizados mediante el programa LETAGROP,<sup>55</sup> minimizando la función [11] donde,  $Z_b = (h - H) / \mathbf{B}$  y  $Z_c = (h - H) / \mathbf{C}$  es el  $n^\circ$  medio de protones disociados por mol de metal y ligando, respectivamente.

$$U_2 = \sum (Z_c - Z_c^*)^2 \quad [11]$$

La función  $Z_c^*$  representa los correspondientes valores teóricos que se calcularon según el modelo de  $nk$  especies  $(p, q, r, s \beta_{pqrs})_{nk}$  y  $(p, q, \beta_{pqrs})_{nk}$  en cada caso.

Puesto que la suma de mínimos cuadrados [11] se puede considerar una función [12] de las constantes de estabilidad  $\beta_{pqrs}$  y de los posibles errores sistema-

$$U = U ((\beta_{pqrs})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [12]$$

ticos cometidos en la determinación de los parámetros  $E_0$  y  $J$  de la ecuación [7] o bien, en las concentraciones totales **H**, **B**, **C** y **L** de los reactivos involucrados, variando sistemáticamente la combinación de  $n_k$  especies y  $n_k s$  errores, se podría encontrar el modelo  $(p, q, r, s, \beta_{pqrs})_{n_k}$  que en el último término, incluya todas las especies razonablemente posibles, hasta alcanzar un mínimo para [12] o bien, para la desviación típica o estándar [13], siendo  $n$  el número de puntos experimentales.

$$\sigma(Z) = \sqrt{\frac{U}{n - n_k}} \quad [13]$$

## 5. RESULTADOS Y DISCUSION

### 5.1. Determinación de los parámetros $E_0$ y $J$

Los parámetros  $E_0$  y  $J$  se determinaron mediante titulaciones potenciométricas ácido-base fuerte, los valores obtenidos siguen la ecuación de Nerst:

$$E = E^{\circ} + 59,16 \log h + j h \quad [14]$$

Al realizar una titulación ácido-base fuerte cumple el siguiente balance:

$$\text{—————} \quad [15]$$

$H_T$  = concentración total de protones

$H_0$  = Concentración de ácido fuerte

$v_0$  = volumen inicial de ácido

$v$  = volumen de base añadido

$A_0$  = Concentración de la base

Según el método de Gran, tomando en cuenta el balance [15] y la ecuación de Nerst [14], se usa como primera aproximación.

$$\text{—————} \quad [16]$$

En un sistema ácido base fuerte a  $\text{pH} < 5$ , se cumple  $H_T = h$ , entonces,

$$\text{—————} \quad \text{—————} \quad [17]$$

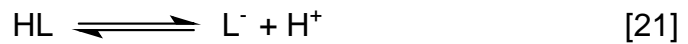
Rearreglando la ecuación [15], queda:

$$Y = (v_0 + v) \cdot 10^{(E)/59,16} = (H_0 v_0 - A_0 v) \cdot 10^{(E_0)/59,16} \quad [18]$$

Se grafica  $(v_0 + v) \cdot 10^{(E)/59,16}$  en función del volumen de base  $v$  añadido, de la pendiente  $(m)$  obtiene el valor preliminar de  $E_0 = 59,16 \cdot \log (-m/A_0)$  [19]

## 5.2. Sistemas $H^+$ - $\alpha$ - alanina, $H^+$ - $\beta$ - alanina, $H^+$ - prolina y $H^+$ - glicina

Las constantes de acidez para estos sistemas se determinaron mediante los siguientes equilibrios [19] y [20], utilizando el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.<sup>55</sup>



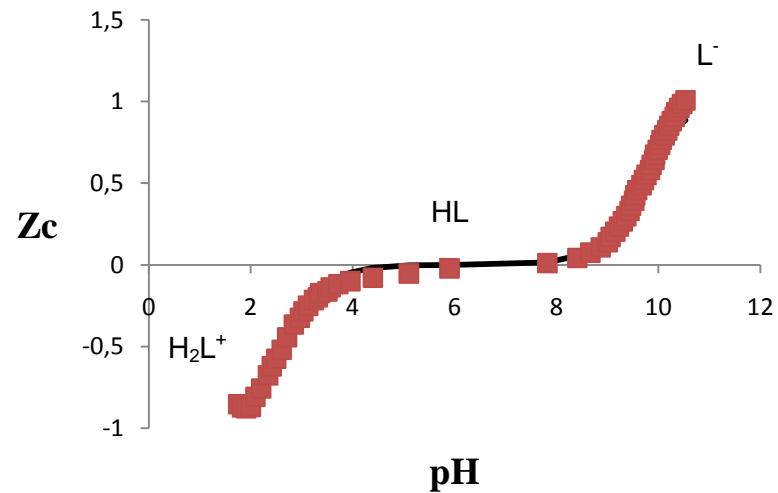
Los datos se expresaron en términos de las funciones de formación  $Z_C$  (pH) para cada uno de los ligandos, donde  $Z_C$  representa el número medio de moles de protones disociados por mol de ligando.

### 5.2.1 Sistema $H^+$ - $\alpha$ - alanina (HL)

En la **tabla 20**, se presentan las constantes de acidez en términos de **log  $\beta_{por}$**  y  **$pK_a$**  para el sistema  $H^+$  -  $\alpha$ - alanina. El análisis de los datos se realizó, empleando el programa LETAGROP<sup>55</sup>. La **figura 13**, muestra los valores de  $Z_C$  (pH), los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo el modelo de especies propuesto, dado en la **tabla 20**.

**Tabla 20.** Valores de **log  $\beta_{por}$**  y  **$pK_a$**  para el sistema  $H^+$  -  $\alpha$ - alanina, en NaCl 1,0 M a 25°C.

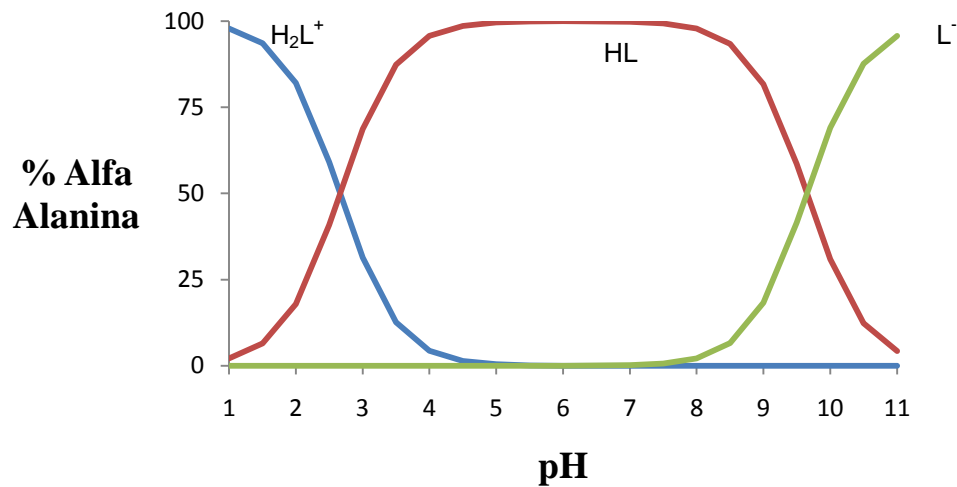
REACCIÓN	log $\beta_{por}$	$pK_a$
$HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	2,66(3)	2,66(3)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	-9,65(3)	9,68(3)
Dispersión $\sigma(Z_C)$	0,044	0,043



**Figura 13.** Datos de  $Z_c$  en función del  $pH$  del sistema  $H^+$ - $\beta$ - alanina (NaCl 1,0 M a  $25^\circ C$ ).

Se puede observar como para  $pH$  ácido y  $Z_c = -1$  se forma la especie protonada  $H_2L^+$  a partir del zwitterion HL, que predomina en el intervalo  $4 \leq pH \leq 8$  donde pierde el protón y se convierte en la especie  $L^-$ .

A partir de las constantes de acidez dadas en la **tabla 20**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies, **figura 14**.



**Figura 14.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$ - $\alpha$ - alanina (NaCl 1,0 M a 25 °C).

Se observa que la especie más abundante es el zwitterion HL en el intervalo  $2 \leq \text{pH} \leq 11$ . La especie más ácida  $H_2L^+$  predomina en el intervalo  $1 \leq \text{pH} \leq 4$  y a pH muy alcalinos el anión  $L^-$ .

A modo comparativo, la **tabla 21**, reúne los valores de  $pK_a$  reportados en la literatura con los obtenidos en este trabajo en las mismas condiciones NaCl 1,0 M, a 25 °C.

**Tabla 21.** Constantes de acidez para el sistema  $H^+$ - $\alpha$ -alanina, reportadas en la bibliografía, empleando medidas de  $emf(H)$  en NaCl 1,0 M.

$HL + H^+ \xrightleftharpoons{pK_{a1}} H_2L^+$	$HL \xrightleftharpoons{pK_{a2}} L^- + H^+$	Ref.
2,53(3)	9,68(3)	18
2,66(3)	9,68(3)	<b>Este trabajo</b>

Se observa que los valores obtenidos en este trabajo son prácticamente iguales a los reportados en la bibliografía.

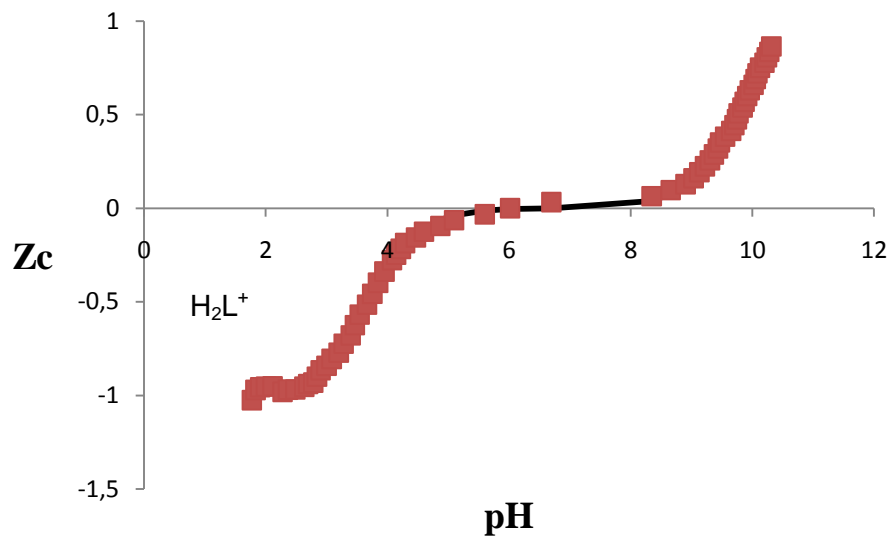
### 5.2.2 Sistema $H^+$ - $\beta$ - alanina (HL)

El análisis de los datos de este sistema se realizó de igual forma que el caso anterior, empleando el programa LETAGROP,<sup>55</sup> la **tabla 22**, muestra los resultados obtenidos.

**Tabla 22.** Valores de  $\log \beta_{por}$  y  $pK_a$  para el sistema  $H^+$  -  $\beta$ -alanina, en NaCl 1,0 M a 25°C.

REACCIÓN	$\log \beta_{por}$	$pK_a$
$HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	3,69(3)	3,69(3)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	-9,74(2)	9,74(2)
Dispersion $\sigma(Z_C)$	0,025	0,025

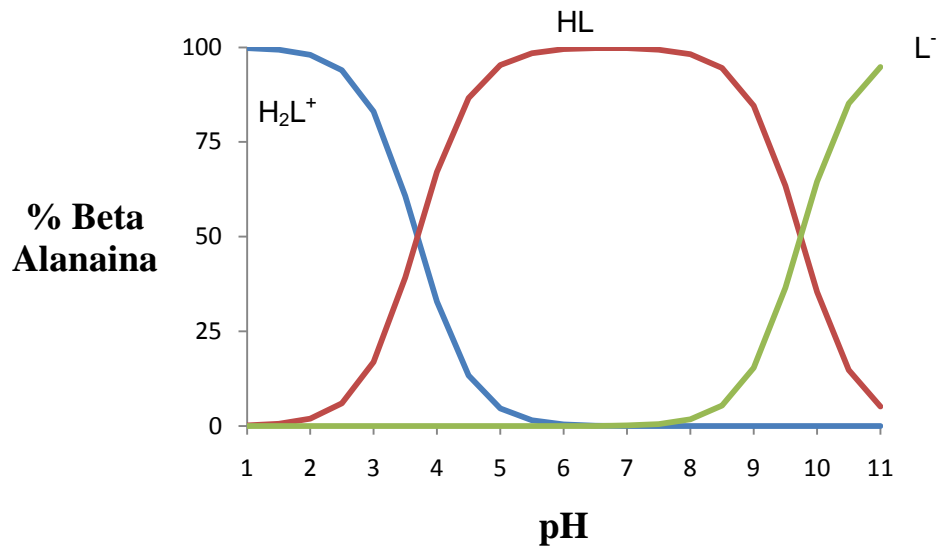
La **figura 15**, muestran los valores de  $Z_C(pH)$ , para el sistema  $H^+$  -  $\beta$ -alanina, los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo el modelo de especies propuesto, dado en la **tabla 22**.



**Figura 15.** Datos de  $Z_c$  en función del  $\text{pH}$  del sistema  $\text{H}^+$ - $\beta$ - alanina (NaCl 1,0 M a  $25^\circ \text{C}$ ).

Se observa que la especie  $\text{H}_2\text{L}^+$  se forma a  $\text{pH}$  muy ácidos y valores de  $Z_c = 1$ . La especie HL prevalece en el intervalo  $4 \leq \text{pH} \leq 8$ , la cual pierde un protón y se convierte en el ion  $\text{L}^-$  a  $\text{pH} \geq 8$ .

A partir de los datos dados en la **tabla 22**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies, **figura 16**, de este sistema



**Figura 16.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$ - $\beta$ - alanina (NaCl 1,0 M a 25 °C).

El diagrama de distribución obtenido, es muy similar al del sistema  $H^+$ - $\alpha$ - alanina. La intersección de las curvas representan las constantes de acidez mostradas en la **tabla 22**. Se observa que la especie más abundante es el zwitterion  $HL$  en un amplio rango de pH, los iones  $H_2L^+$  y  $L^-$ , predominan a pH muy ácido y alcalino.

A modo comparativo, la **tabla 23**, reúne los valores de  $pK_a$  reportados en la literatura con los obtenidos en este trabajo en las mismas condiciones NaCl 1,0 M, 25

**Tabla 23.** Constantes de acidez para el sistema  $H^+$ -  $\beta$ -alanina, reportadas en la bibliografía, empleando medidas de  $emf(H)$  en NaCl 1,0 M.

$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	Ref.
3,660*	10,180*	30
3,70(4)	9,98(4)	18
3,69(2)	9,74(2)	<b>Este trabajo</b>

Nota: \* errores no reportados

Se observan ciertas diferencias en los valores de  $pK_a$  pudiendo ser atribuido a errores experimentales.

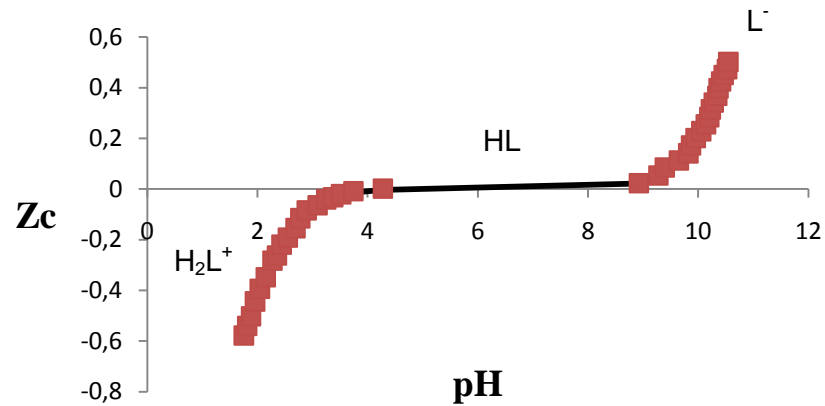
### 5.2.3 Sistema $H^+$ -prolina (HL)

En el estudio de este sistema los datos fueron analizados empleando el programa LETAGROP<sup>55</sup> la **tabla 24**, muestra los valores de las constantes de acidez en términos de  $\log \beta_{por}$  y  $pK_a$  para el sistema  $H^+$  - prolina.

**Tabla 24.** Valores de  $\log \beta_{por}$  y  $pK_a$  para el sistema  $H^+$  - prolina, en NaCl 1,0 M a 25°C.

REACCIÓN	$\log \beta_{por}$	$pK_a$
$H_2L + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	1,88(1)	1.88(1)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	-10,57(1)	10,57(1)
Dispersion $\sigma(Z_C)$	0,011	0,011

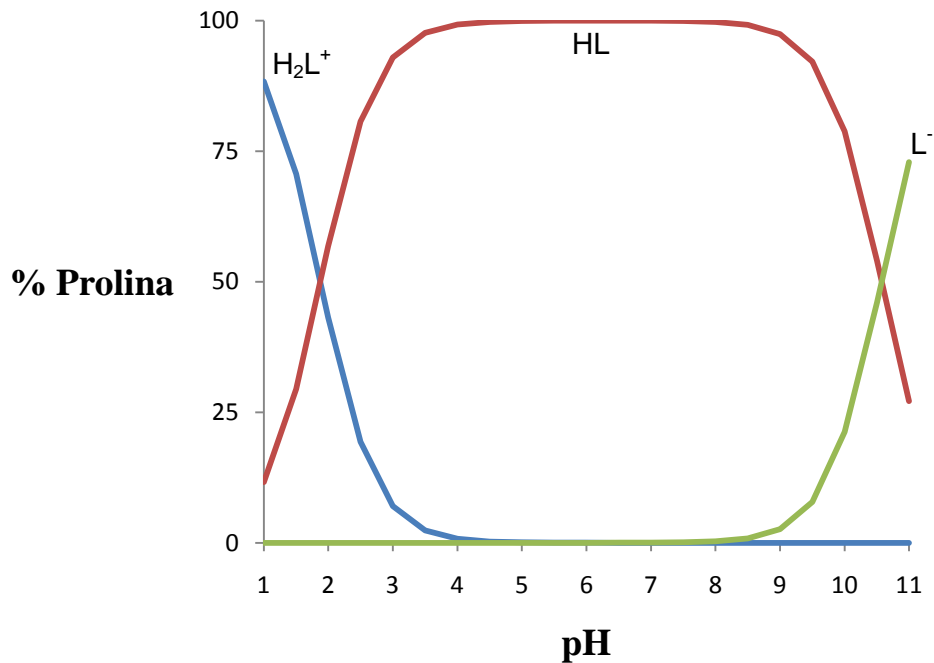
En la **figura 17** se muestran los datos de  $Z_C(pH)$ , los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida empleando las constantes de acidez dadas en la tabla anterior.



**Figura 17.** Grafica de  $Z_c$  en función del pH, para el sistema  $H^+$ -prolina (NaCl 1,0M a  $25^\circ C$ ).

Se observa que la especie  $H_2L^+$  se forma por la protonación del HL, a pH muy ácidos y los valores de  $Z_c$  tienden a 1. La especie HL prevalece en el intervalo  $4 \leq pH \leq 8$ , la cual pierde un protón y se convierte en el ion  $L^-$  a  $pH \geq 8$ .

A partir de los datos dados en la **tabla 24**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies, **figura 18**, de este sistema.



**Figura 18.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$ -prolina (NaCl 1,0 M a 25 °C).

A pH = 1, la especie que predominante es  $H_2L^+$ , entre pH 4 y 9, es muy abundante la especie HL y a partir de pH =9 predomina la especie  $L^-$ .

A modo comparativo, la **tabla 25**, reúne los valores de  $pK_a$  reportados en la literatura con los obtenidos en este trabajo en las mismas condiciones NaCl 1,0 M, 25 °C.

**Tabla 25.** Valores de  $pK_a$  del sistema  $H^+$ -prolina, reportados en la bibliografía, en las mismas condiciones NaCl 1,0 M a 25 °C.

METODO	Medio iónico	T (°C)	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	Referencia
RMN	NaCl	40	1,68*	-	35
<i>emf</i> (H)	NaCl	25	1.88(1)	10,57(1)	<b>Este trabajo</b>

Nota: \* errores no reportados

Se observan ciertas diferencias en los valores de  $pK_a$  pudiendo ser atribuido al método de medida experimental empleado.

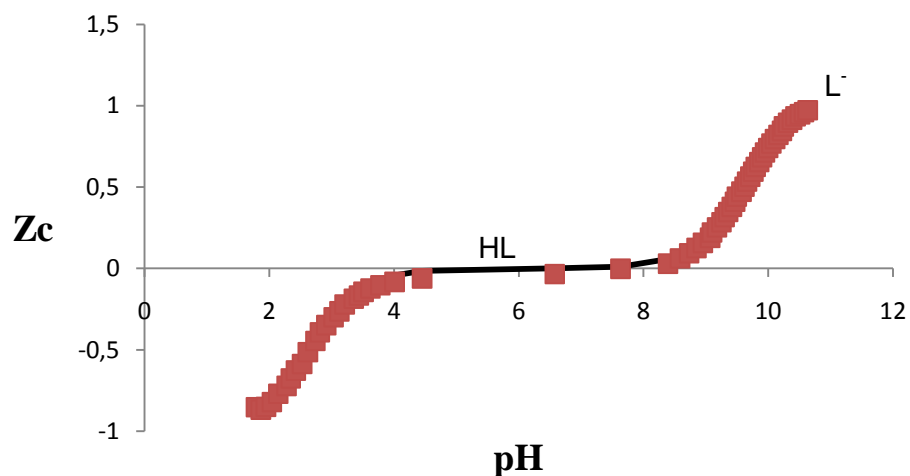
### 5.2.4 Sistema H<sup>+</sup> - glicina (HL)

En el estudio de este sistema los datos fueron analizados de manera similar a los sistemas anteriores, la **tabla 26**, muestra los valores de las constantes de acidez en términos de  $\log \beta_{p0r}$  y  $pK_a$  para el sistema H<sup>+</sup> - glicina.

**Tabla 26.** Valores de  $\log \beta_{p0r}$  y  $pK_a$  para el sistema H<sup>+</sup> - glicina, en NaCl 1,0 M a 25°C.

REACCIÓN	$\log \beta_{p0r}$	$pK_a$
$HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	2,65(3)	2,65(3)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	-9,60(2)	9,60(2)
Dispersión $\sigma(Z_c)$	0,025	0,025

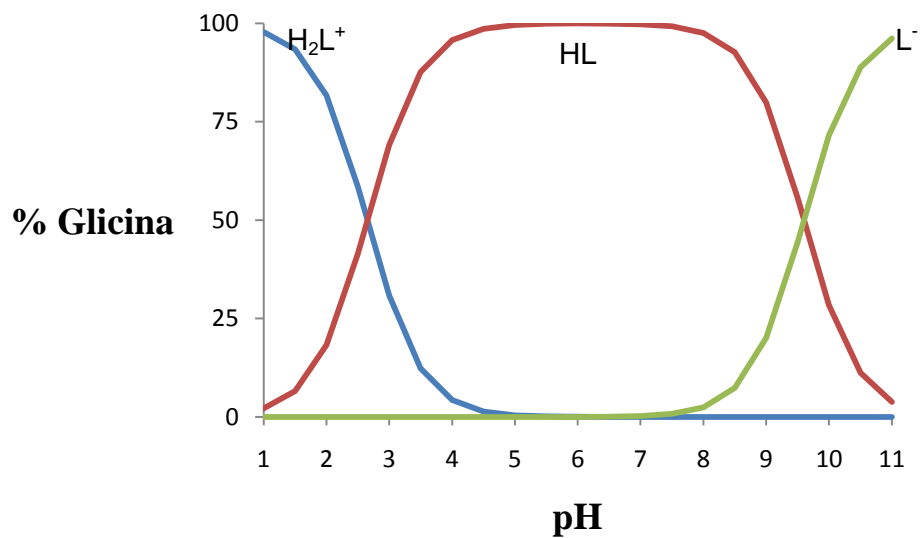
En la **figura 19** se muestran los datos de  $Z_c(\text{pH})$ , los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue construida empleando las constantes de acidez dadas en la **tabla 26**.



**Figura 19.** Grafica de  $Z_c$  en función del pH, para el sistema H<sup>+</sup>-glicina (NaCl 1,0M a 25°C).

Se observa un buen ajuste de los datos (puntos sobre la curva) con el modelo propuesto (línea de trazo continuo). A pH muy ácidos y  $Z_C = 1$ , se forma la especie protonada  $H_2L^+$ . En el intervalo  $4 \leq \text{pH} \leq 8$  prevalece HL, que a pH muy alcalinos pierde un protón para formar el anión  $L^-$ .

A partir de los datos dados en la **tabla 26**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies, **figura 20**, de este sistema.



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

De la gráfica se deduce que la especie  $H_2L^+$  es muy abundante a pH muy ácidos, la especie HL es la mayoritaria en el intervalo  $2 \leq \text{pH} \leq 10$ , y finalmente el ion  $L^-$  abunda a  $\text{pH} \geq 9$ .

A modo comparativo, la **tabla 27**, reúne los valores de  $pK_a$  reportados en la literatura con los obtenidos en este trabajo en las mismas condiciones NaCl 1,0 M, 25 °C.

**Tabla 27.** Constantes de acidez ( $pK_a$ ) del sistema  $H^+$  - glicina, reportadas en la bibliografía, obtenidas empleando medidas de  $emf(H)$  en NaCl 1,0 M a 25 °C

$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	REF.
2,49*	9,73*	39
2,43*	9,653*	40
2,41*	9,652*	41
2,42*	9,65*	42
2,45*	9,63*	43
2,65(3)	9,60(2)	<b>Este trabajo</b>

Nota: \* errores no reportados

Se observa que los valores de  $pK_2$  son muy similares entre sí, sin embargo el  $pK_1$  difiere, esto pudiera ser atribuido a errores experimentales

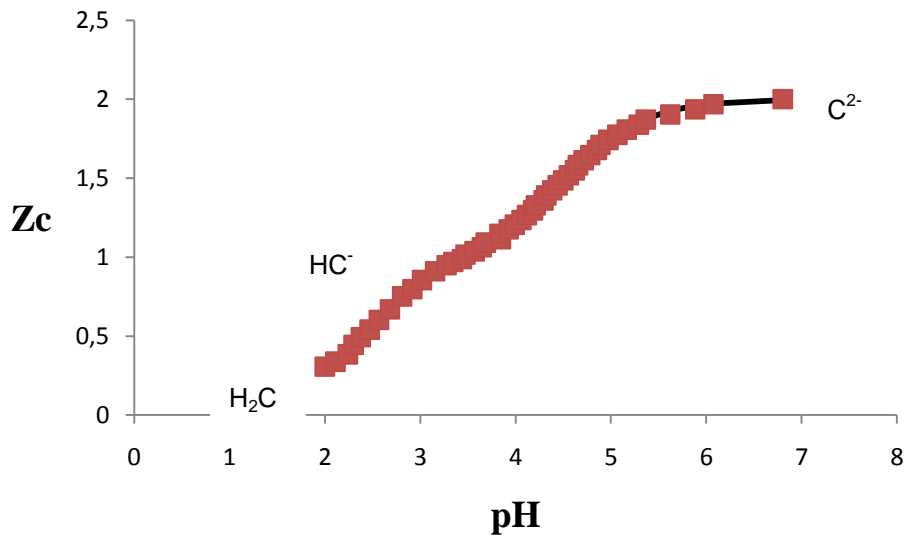
### 5.2.5 Sistema $H^+$ - ácido dipicolínico ( $H_2C$ )

Los datos de este sistema fueron analizados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP,<sup>55</sup> minimizando la función  $Z_c(pH)$ . Al igual que en los casos anteriores fueron determinadas las constantes de acidez de este sistema en términos de  $\log \beta_{por}$  y  $pK_a$

**Tabla 28.** Valores de  $\log \beta_{por}$  y  $pK_a$  para el sistema  $H^+$  - ácido dipicolínico ( $H_2C$ ), en NaCl 1,0 M a 25°C.

REACCIÓN	$\log \beta_{por}$	$pK_a$
$H_2C \rightleftharpoons HC^- + H^+$	-2,395(2)	2,395(2)
$H_2C \rightleftharpoons C^{2-} + 2H^+$	-6,91(2)	4,51(2)
Dispersion $\sigma(Z_c)$	0,012	0,010

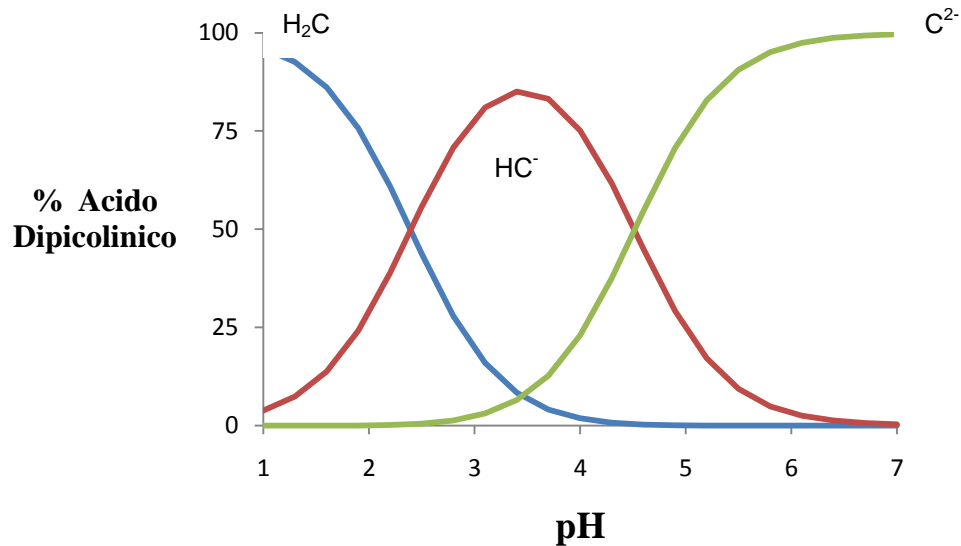
La **figura 21**, muestra los datos de  $Z_C(pH)$ , donde  $Z_C$  representa el número medio de protones disociados por mol de ligando. Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo el modelo de especies, dado en la **tabla 28**. Se observa un excelente ajuste de los datos con el modelo propuesto, acorde con el valor de  $\sigma(Z_C)$  obtenido



**Figura 21.** Datos de  $Z_C(pH)$  del sistema  $H^+$ -ácido dipicolínico (NaCl (1,0 M, 25° C).

De la gráfica anterior se deduce, que en el intervalo  $2 < pH < 3$ , los valores de  $Z_C$  tienden a 1, debido a la pérdida de un protón por parte de la especie  $H_2C$ , para formar  $HC^-$ , la cual a  $pH > 3$ , pierde el segundo protón para formar la especie  $C^{2-}$ .

Empleando los valores de la **tabla 28**, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies, **figura 22**.



**Figura 22.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$ -ácido dipicolínico (NaCl 1,0 M a 25 °C).

Se observa que la especie predominante en la zona más ácida es  $H_2C$ , la cual pierde un protón para formar la especie  $HC^-$  en el intervalo  $2,5 \leq pH \leq 4,5$ . La especie  $C^{2-}$  predomina a  $pH \geq 5$ .

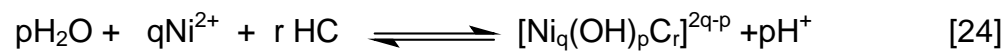
A modo comparativo, la **tabla 29**, reúne los valores de  $pK_a$  reportados en la literatura con los obtenidos en este trabajo

**Tabla 29.** Comparación de valores de  $pK_a$  reportados en la bibliografía para el sistema  $H^+$  – ácido dipicolínico y los obtenidos en este trabajo en NaCl 1,0 M a 25 °C

$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	Referencia
2,29(2)	4,41(2)	44
2,43(2)	4,55(2)	46
2,395(2)	4,51(2)	<b>Este trabajo</b>

### 5.3. Sistemas $H^+$ - Ni(II) – $\alpha$ -alanina, $H^+$ - Ni(II) – $\beta$ -alanina, $H^+$ - Ni(II) – glicina y $H^+$ - Ni(II) – prolina

Los datos fueron analizados empleando el programa LETAGROP,<sup>55</sup> minimizando las funciones  $Z_B$  y  $Z_C$ , empleando la reacción [24]. Fueron empleadas varias relaciones metal: ácido dipicolínico: ligando  $R$ .



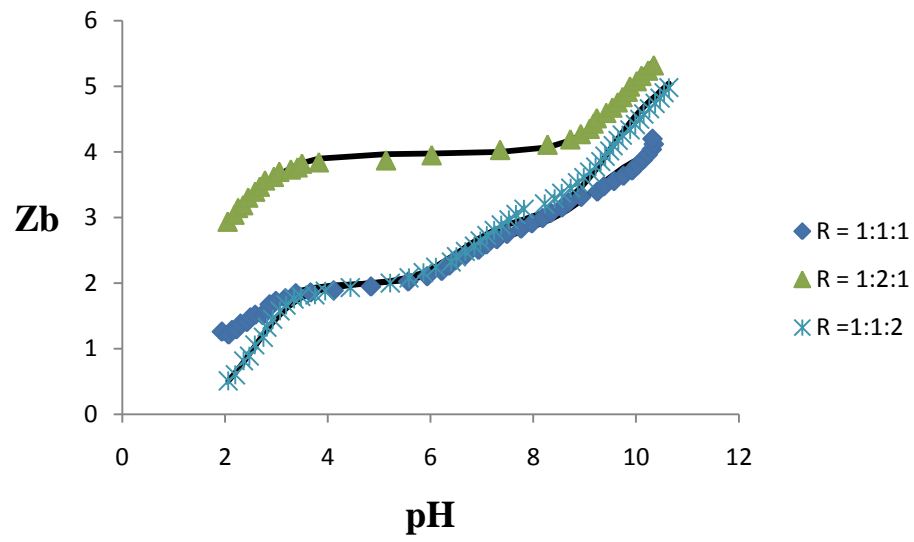
#### 5.3.1 Sistema $H^+$ - Ni(II)-ácido dipicolínico ( $H_2C$ ) – $\alpha$ -alanina (HL)

En la **tabla 30** se presentan las constantes de formación en términos de  $\log \beta_{pqrs}$  obtenidas para el sistema  $H^+$  - Ni(II)-ácido dipicolínico –  $\alpha$ - alanina, minimizando las funciones  $Z_B$  y  $Z_C$ .

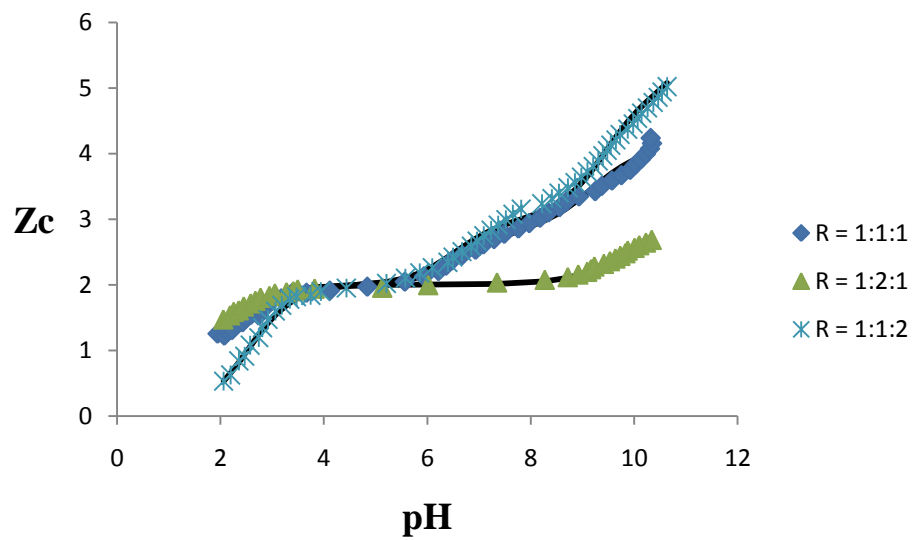
**Tabla 30.** Constantes de formación,  $\log \beta_{pqrs}$  para el sistema  $H^+$  - Ni(II)-ácido dipicolínico ( $H_2C$ ) –  $\alpha$ - alanina (HL), obtenidas en NaCl 1,0 M a 25°C.

Reacción	$\log \beta_{pqrs}$ $Z_B$	$\log \beta_{pqrs}$ $Z_C$
$Ni^{2+} + H_2C + HL \rightleftharpoons Ni(C)HL + 2H^+$	3,5(2)	3,6(2)
$Ni^{2+} + H_2C + HL \rightleftharpoons Ni[(C)L]^- + 3H^+$	-2,59(8)	-2,52(7)
$Ni^{2+} + H_2C + HL \rightleftharpoons Ni[(C)L(OH)]^{2-} + 4H^+$	-11,84(8)	-11,73(9)
Dispersión $\sigma(Z)$	0,065	0,062

Las **figuras 23** y **24** muestran los datos de  $Z_B$  y  $Z_C$  para las diferentes relaciones metal: ácido dipicolínico: ligando  $R$ .



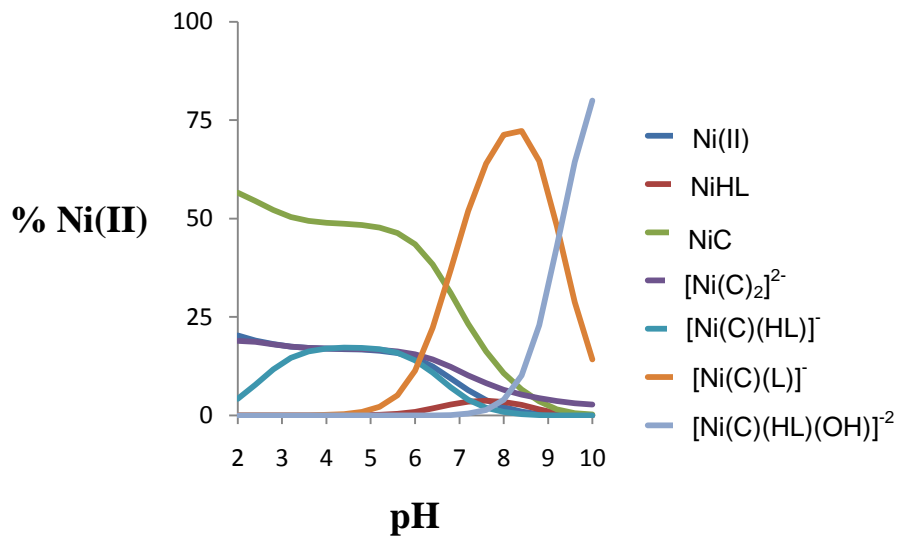
**Figura 23.** Datos de  $Z_B$  en función del pH para las diferentes relaciones metal: ácido dipicolínico: ligando  $R$ , para el sistema  $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico} - \alpha\text{-alanina}$ .



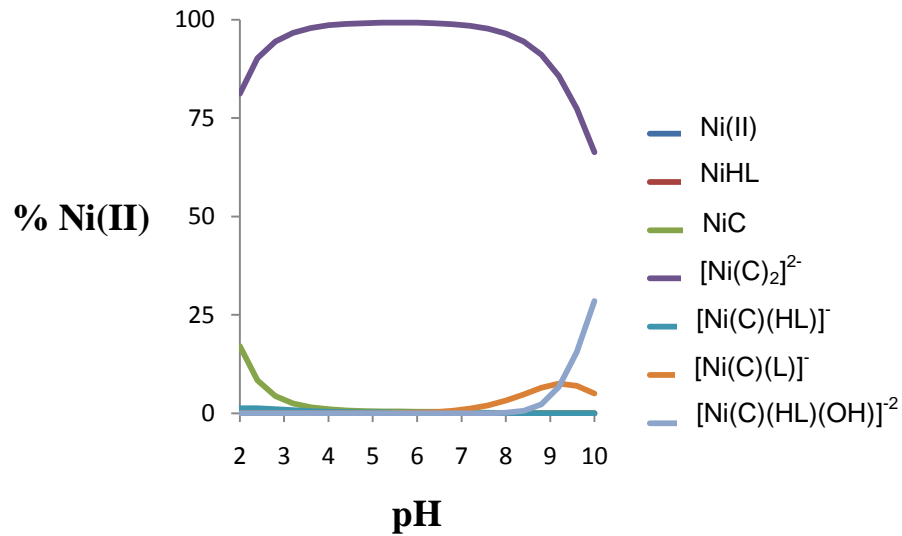
**Figura 24.** Datos de  $Z_C$  en función del pH para las diferentes relaciones metal: ácido dipicolínico: ligando  $R$ , para el sistema  $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico} - \alpha\text{-alanina}$ .

La curva de trazo continuo mostrada en las tres figuras anteriores, fueron calculadas empleando el modelo dado en la **tabla 30**. Se observa un buen ajuste de los datos con el modelo propuesto, en las tres funciones.

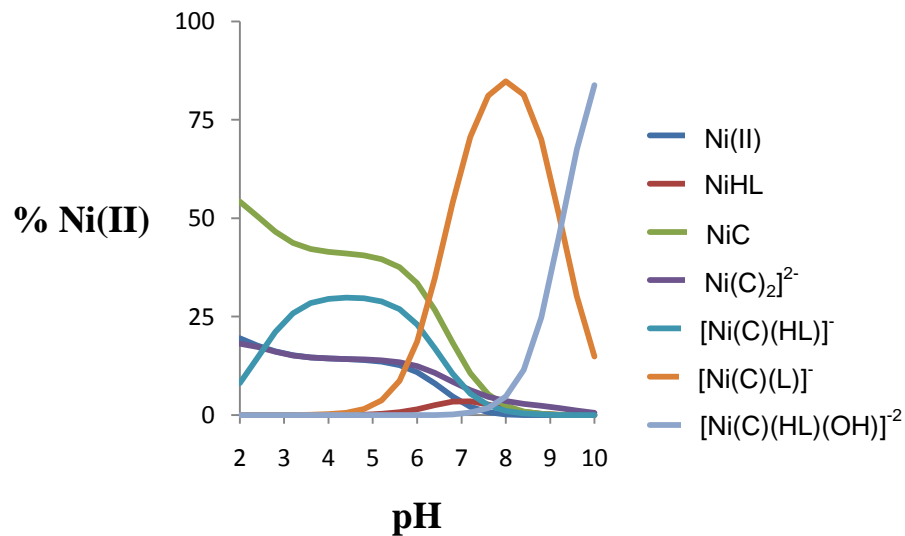
Con los valores obtenidos en la **tabla 30**, fueron construidos los diagramas de distribución de especies de éste sistema para cada relación empleada, **figuras 25, 26 y 27**



**Figura 25.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico-}\alpha\text{-alanina}$  (NaCl 1,0 M, 25 °C)  $B = 2 \text{ mM}$ ,  $R = 1:1:1$ .



**Figura 26.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico-}\alpha\text{-alanina}$  (NaCl 1,0 M, 25 °C) **B** = 2 mM, **R** = 1:2:1.



**Figura 27.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico-}\alpha\text{-alanina}$  (NaCl 1,0 M, 25 °C) **B** = 2 mM, **R** = 1:1:2.

En las figuras anteriores se puede observar que a medida que aumenta la relación,  $R$  la formación de los complejos cambia significativamente. Al pasar de  $R = 1:1:1$  a  $1:1:2$ , aumenta la proporción de los complejos ternarios más abundantes son  $[\text{Ni}(\text{C})\text{HL}]$ ,  $[\text{Ni}(\text{C})\text{L}]$  y  $[\text{Ni}(\text{C})\text{L}(\text{OH})]^{2-}$ .

### 5.3.2 Sistema $\text{H}^+$ - Ni(II) –ácido dipicolínico ( $\text{H}_2\text{C}$ )- $\beta$ -alanina (HL)

Similarmente al caso anterior, los datos fueron analizados empleando el programa LETAGROP,<sup>55</sup> minimizando en este caso las funciones  $Z_B$  y  $Z_C$ . En la **tabla 31** se muestran los resultados obtenidos para este sistema  $\text{H}^+ - \text{Ni}(\text{II}) - \text{ácido dipicolínico} - \beta$ -alanina.

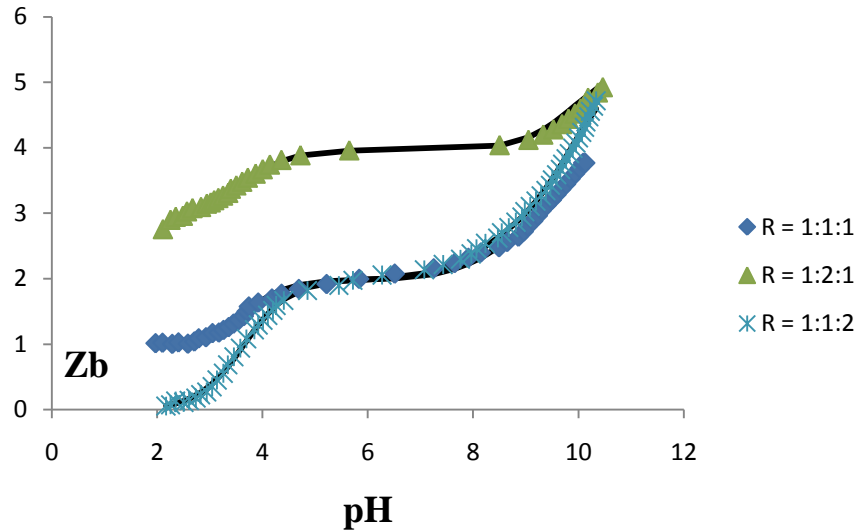
**Tabla 31.** Constantes de formación,  $\log \beta_{pqrs}$  para el sistema  $\text{H}^+ - \text{Ni}(\text{II})$ -ácido dipicolínico ( $\text{H}_2\text{C}$ ) –  $\beta$ - alanina (HL), obtenidas en NaCl 1,0 M a 25°C.

Reacción	$\log \beta_{pqrs}$ $Z_B$	$\log \beta_{pqrs}$ $Z_C$
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{C} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{C})\text{HL} + 2\text{H}^+$	2,9(3)	3,3(1)
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{C} + \text{HL} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{C})\text{L}] + 3\text{H}^+$	-4,75(9)	-4,52(6)
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{C} + \text{HL} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{C})\text{L}(\text{OH})]^{2-} + 4\text{H}^+$	-14,68(8)	-14,39(5)
Dispersión $\sigma(Z_C)$	0,057	0,046

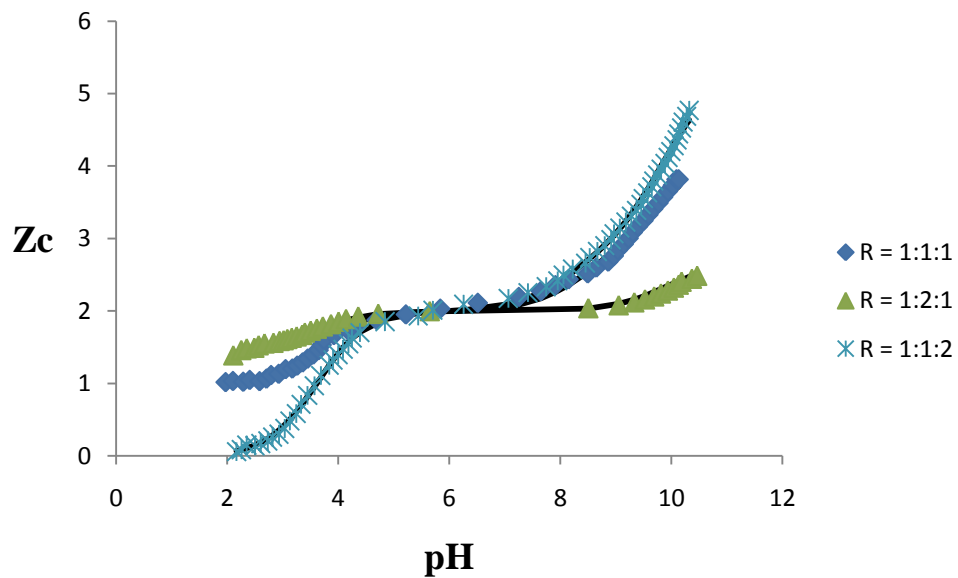
Se observa que las especies obtenidas en este sistema son las mismas que en el caso de  $\text{H}^+ - \text{Ni}(\text{II})$ -ácido dipicolínico ( $\text{H}_2\text{C}$ ) –  $\alpha$ - alanina (HL).

Las figuras **28** y **29**, muestran los datos  $Z_B(\text{pH})$  y  $Z_C(\text{pH})$ , donde la curva de trazo continuo fue construida empleando el modelo de especies dado en la **tabla 31** y los

puntos los datos experimentales, se observa un buen ajuste de los datos con el modelo empleado



**Figura 28.** Datos de Z<sub>B</sub> en función del pH para las diferentes relaciones metal: ácido dipicolínico: ligando **R**, para el sistema H<sup>+</sup> – Ni(II) – ácido dipicolínico– β- alanina

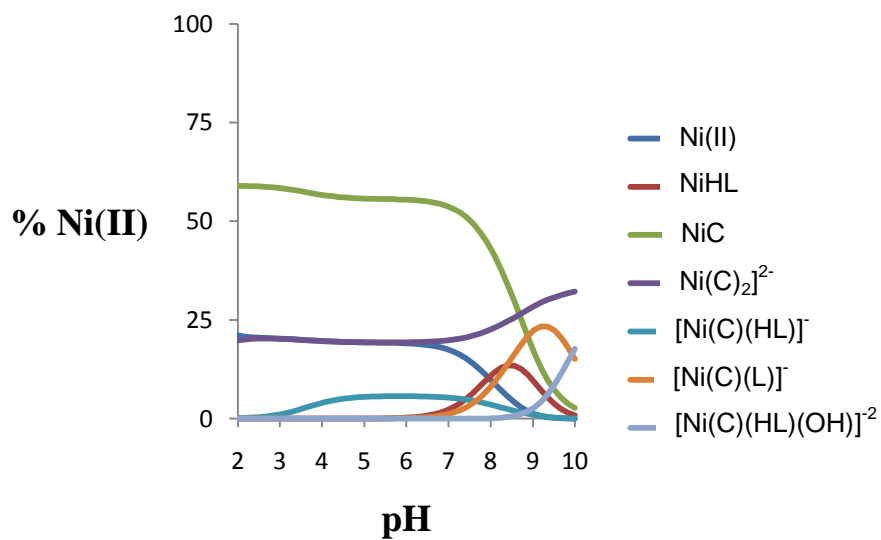


**Figura 29.** Datos de Z<sub>C</sub> en función del pH para las diferentes relaciones metal: ácido dipicolínico: ligando **R**, para el sistema H<sup>+</sup> – Ni(II) – ácido dipicolínico– β- alanina.

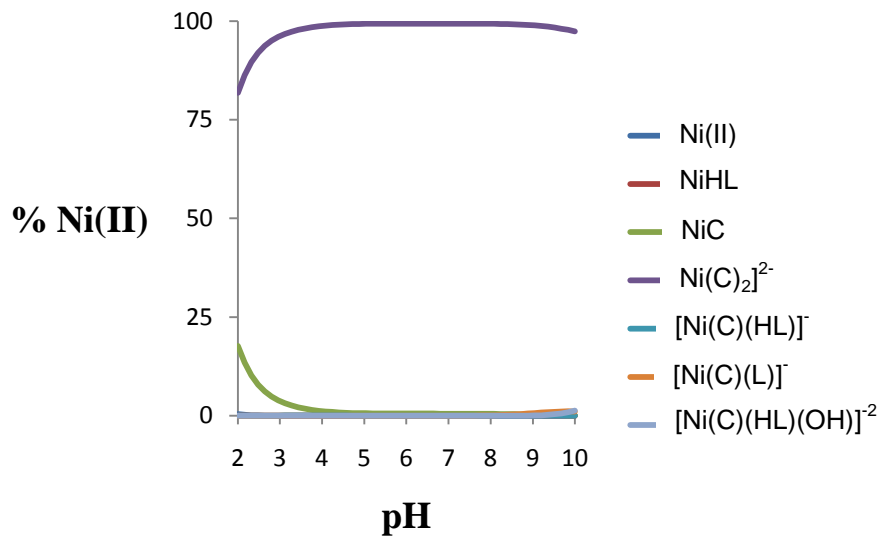
El general se observa que la tendencia de las curvas de la relación 1:1:1 y 1:1:2 son muy similares entre sí, mientras que la 1:2:1 no, para Z<sub>B</sub> tiende a valores de 4 y en

$Z_C$  a valores de 2. En esa relación y por la alta concentración de metal presente el equilibrio favorece la formación del complejo con el ácido dipicolínico  $[\text{Ni}(\text{C})_2]^{2-}$ .

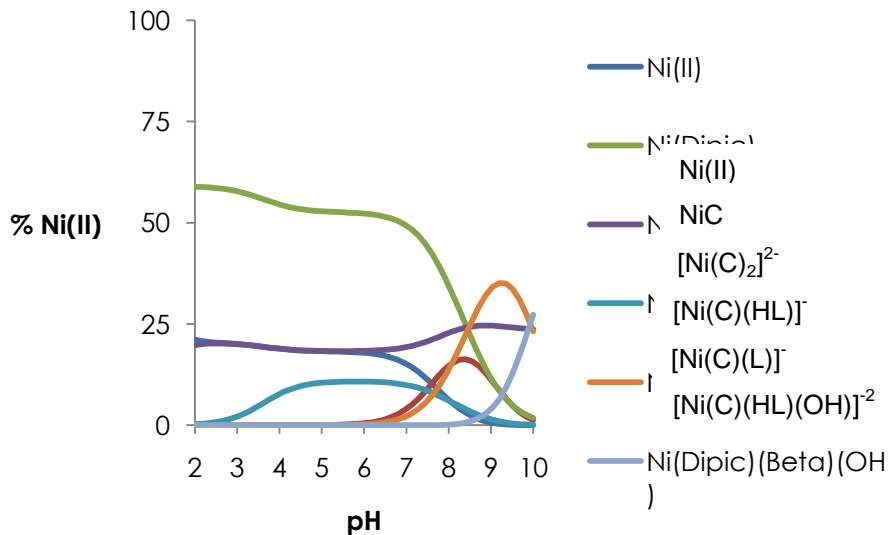
Con los valores obtenidos en la **tabla 31**, fueron construidos los diagramas de distribución de especies de éste sistema, **figuras 30, 31 y 32**.



**Figura 30.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $\text{H}^+ - \text{Ni}(\text{II}) - \text{ácido dipicolínico} - \beta\text{-alanina}$  ( $\text{NaCl}$  1,0 M, 25 °C)  $B = 2$  mM,  $R = 1:1:1$ .



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



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

En la **figura 30**, se observa que para la relación **R** = 1:1:1, el complejo mayoritario es el del ácido dipicolínico Ni(C) y en menor proporción [Ni(C)HL]<sup>-</sup>, que

compite con  $[\text{Ni}(\text{C})]^{2-}$  a  $\text{pH} \geq 7$ . La hidroxido especie  $[\text{Ni}(\text{C})\text{HL}(\text{OH})]^{2-}$  se hace importante a  $\text{pH}$  muy alcalinos. Este comportamiento se repite para la relación  $R = 1:1:2$ , **figura 32**. En cuanto a la relación  $R = 1:2:1$  y por la alta concentración de metal presente el equilibrio favorece la formación del complejo con el ácido dipicolínico  $[\text{Ni}(\text{C})_2]^{2-}$ .

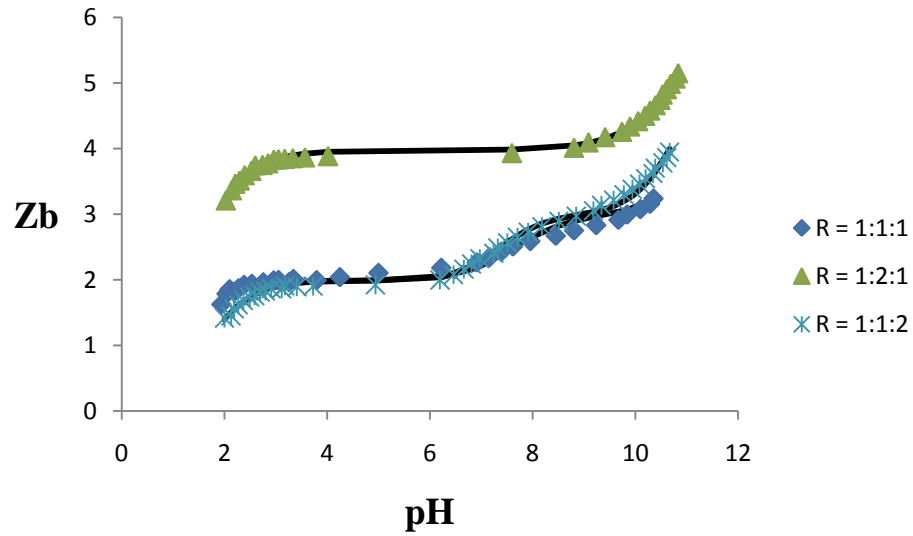
### 5.3.3 Sistema $\text{H}^+$ - Ni(II) –ácido dipicolínico ( $\text{H}_2\text{C}$ )- prolina (HL)

Los datos fueron analizados empleando el programa LETAGROP,<sup>55</sup> minimizando las funciones  $Z_B$  y  $Z_C$ . En la **tabla 32** se reúnen los resultados obtenidos para el  $\text{H}^+$  – Ni(II) – ácido dipicolínico– prolina.

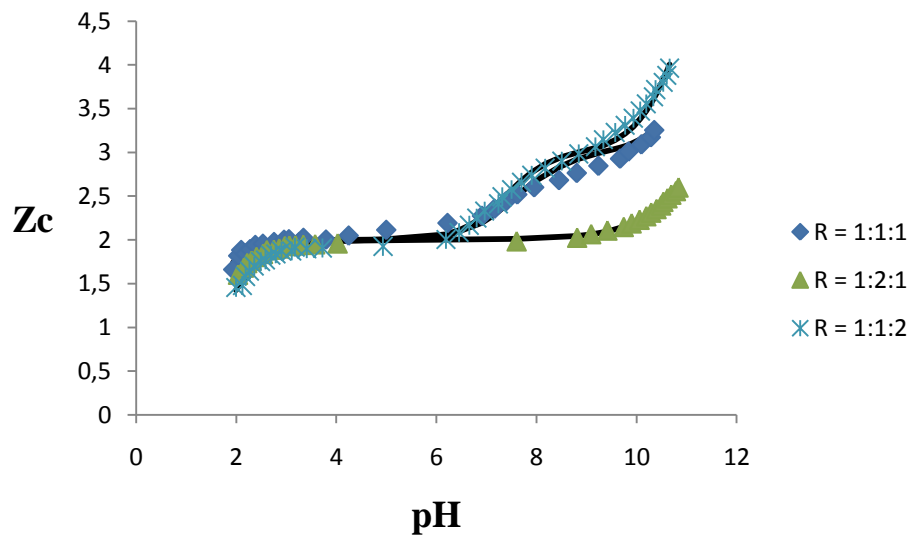
**Tabla 32.** Constantes de formación,  $\log \beta_{pqrs}$  para el sistema  $\text{H}^+$  - Ni(II)-ácido dipicolínico ( $\text{H}_2\text{C}$ ) – prolina (HL), obtenidas en NaCl 1,0 M a 25°C.

Reacción	$\log \beta_{pqrs}$ $Z_B$	$\log \beta_{pqrs}$ $Z_C$
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{C} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{C})\text{HL} + 2\text{H}^+$	4,3(1)	4,4(1)
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{C} + \text{HL} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{C})\text{L}] + 3\text{H}^+$	-2,97(9)	-2,88(9)
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{C} + \text{HL} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{C})\text{L}(\text{OH})]^{2-} + 4\text{H}^+$	-14,1(2)	-14,0(2)
Dispersión $\sigma(Z_C)$	0,054	0,053

En las **figuras 33** y **34** se muestran los resultados de  $Z_C$  y  $Z_B$ , para las diferentes relaciones metal: ácido dipicolínico: ligando  $R$ . La curva de trazo continuo mostrada en las **figuras 33** y **34**, fueron calculadas empleando el modelo dado en la **tabla 32**. Se observa un buen ajuste de los datos con el modelo propuesto. El comportamiento de este sistema es similar a los sistemas antes mostrados.



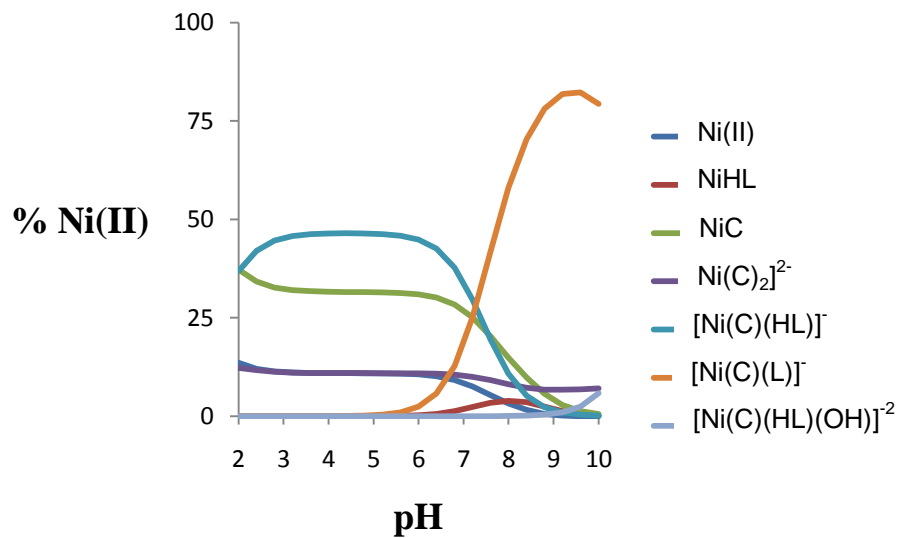
**Figura 33.** Datos de  $Z_B$  en función del pH para las diferentes relaciones metal: ácido dipicolínico: ligando  $R$ , para el sistema  $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico-prolina}$ .



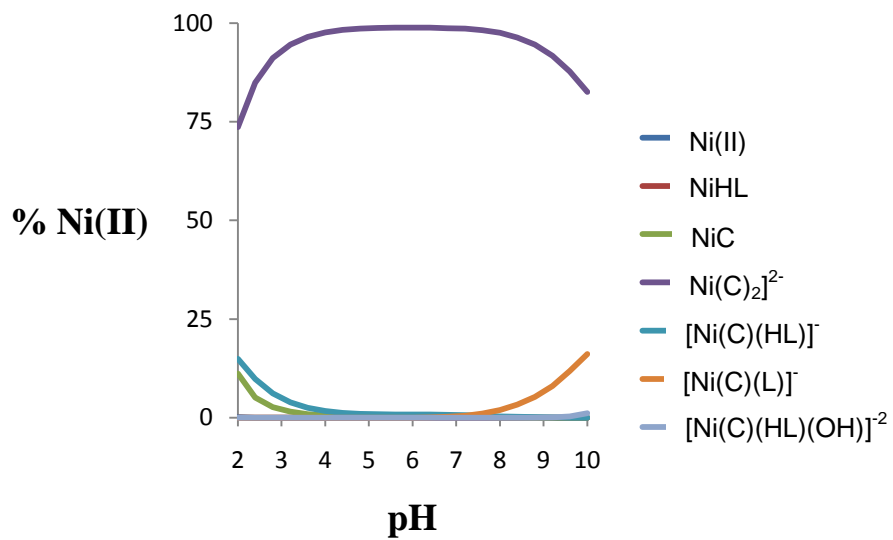
**Figura 34.** Datos de  $Z_C$  en función del pH para las diferentes relaciones metal: ácido dipicolínico: ligando  $R$ , para el sistema  $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico-prolina}$ .

Se observa que la tendencia de las curvas de la relación 1:1:1 y 1:1:2 son muy similares entre sí, mientras que la 1:2:1 no, para  $Z_B$  tiende a valores de 4 y en  $Z_C$  a valores de 2. Este comportamiento es igual al del sistema  $H^+ - Ni(II) - H_2C - \beta$ -alanina.

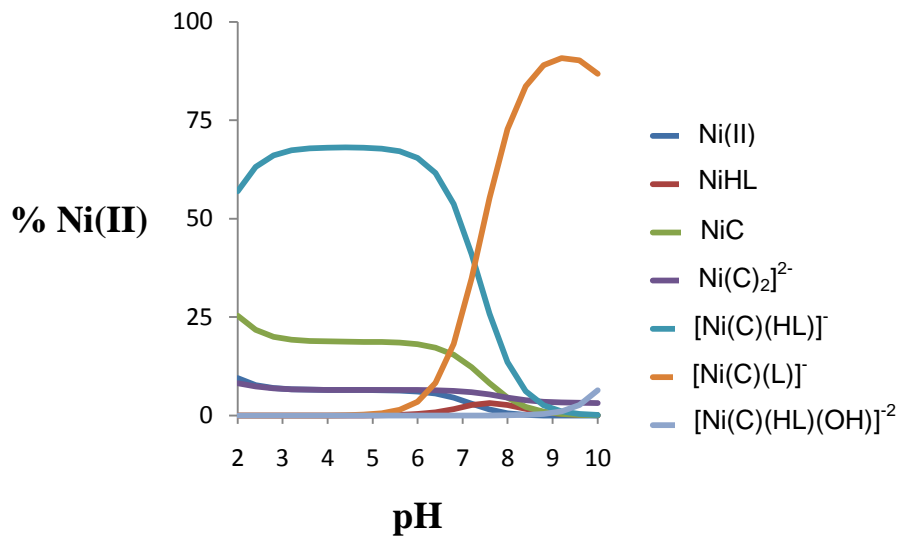
Con los valores obtenidos en la **tabla 27**, fueron construidos los diagramas de distribución de especies de éste sistema para cada relación bajo estudio, **figuras 32-34**.



**Figura 35.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico-prolina}$  (NaCl 1,0 M a 25 °C)  $B = 2$  mM,  $R = 1:1:1$ .



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



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

Se observa que para la relación  $R = 1:1:1$ , **figura 35**, el complejo más abundante es  $[\text{Ni}(\text{C})(\text{L})]^-$ , la especie  $[\text{Ni}(\text{C})(\text{HL})]^-$  tiene una proporción cercana al 50% y finalmente la hidroxoespecie se encuentra en muy baja proporción. Al pasar a  $R = 1:1:2$ , **figura 37**, las concentraciones de estos complejos ternarios aumenta como era de esperarse, sin embargo para a  $R = 1:2:1$ , el predominio es de la especie del ácido dipicolínico  $[\text{Ni}(\text{C})_2]^{2-}$ .

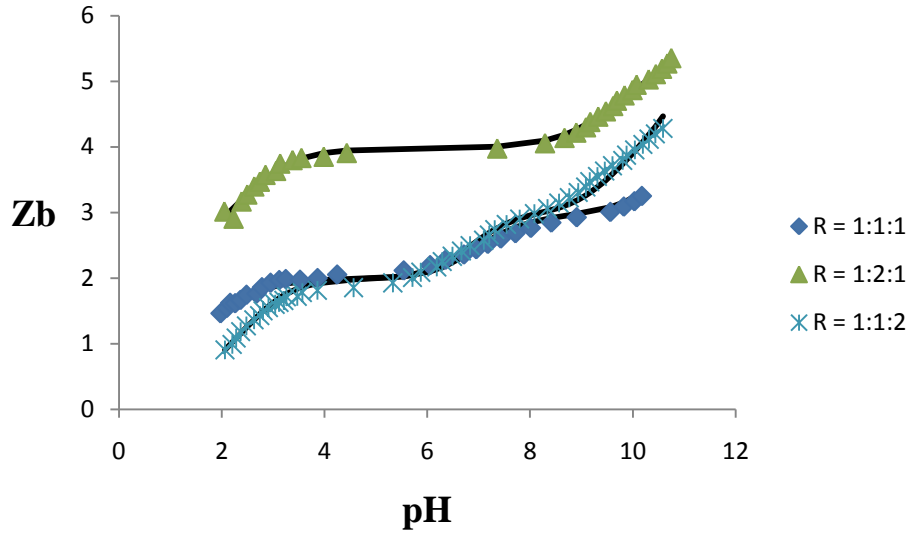
### 5.3.4 Sistema $\text{H}^+$ - Ni(II) –ácido dipicolínico ( $\text{H}_2\text{C}$ )- glicina (HL)

En la **tabla 33** se muestran las constantes de formación en términos de  $\log \beta_{\text{pqrs}}$  obtenidas para el sistema  $\text{H}^+$  - Ni(II)-ácido dipicolínico – glicina, minimizando las funciones  $Z_B$  y  $Z_C$ .

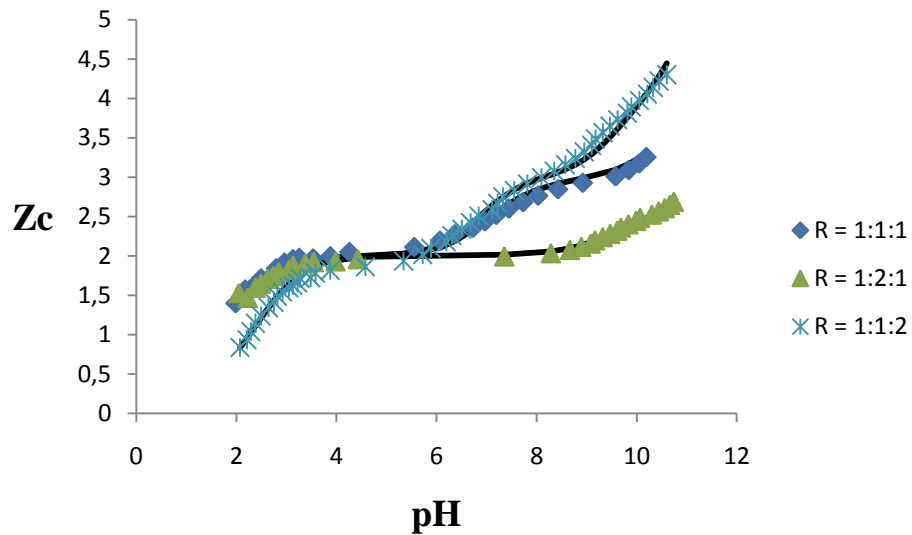
**Tabla 33.** Constantes de formación,  $\log \hat{\alpha}_{\text{pqrs}}$  para el sistema  $\text{H}^+$  - Ni(II)-ácido dipicolínico ( $\text{H}_2\text{C}$ ) – glicina (HL), obtenidas en NaCl 1,0 M a 25°C.

Reacción	$\log \beta_{\text{pqrs}}^{\text{Z}_B}$	$\log \beta_{\text{pqrs}}^{\text{Z}_C}$
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{C} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{C})\text{HL} + 2\text{H}^+$	4,71(9)	4,47(8)
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{C} + \text{HL} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{C})\text{L}]^- + 3\text{H}^+$	-2,09(8)	-2,34(7)
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{C} + \text{HL} \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{C})\text{L}(\text{OH})]^{2-} + 4\text{H}^+$	-12,8(1)	-13,13(9)
Dispersión $\sigma(\text{Z})$	0,078	0,063

En las **figuras 38 y 39**, se muestran los datos  $Z_B(\text{pH})$  y  $Z_C(\text{pH})$  de este sistema, los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo el modelo de especies propuesto dado en la tabla 33, se observa un excelente ajuste entre ambos.



**Figura 38.** Datos de  $Z_b$  en función del pH para las diferentes relaciones metal: ácido dipicolínico: ligando  $R$ , para el sistema  $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico-glicina}$ .

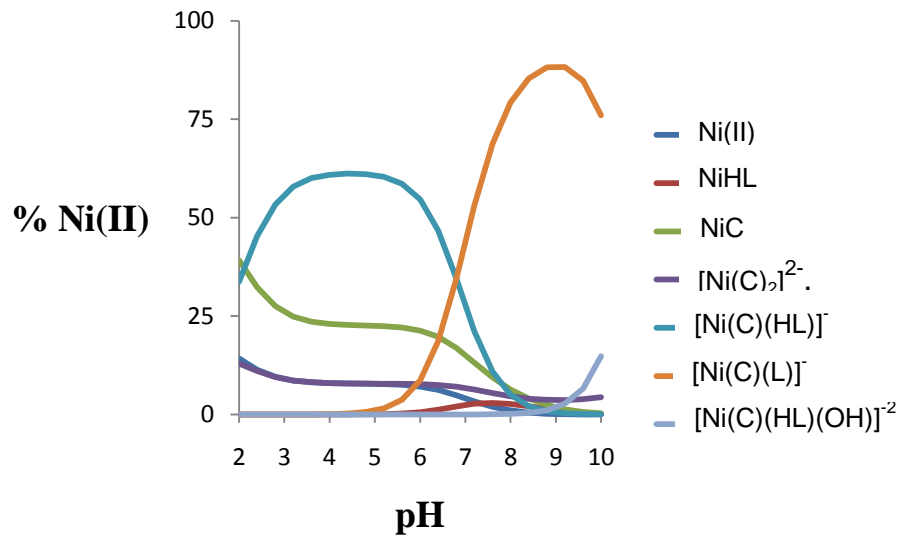


**Figura 39.** Datos de  $Z_c$  en función del pH para las diferentes relaciones metal: ácido dipicolínico: ligando  $R$ , para el sistema  $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico-glicina}$ .

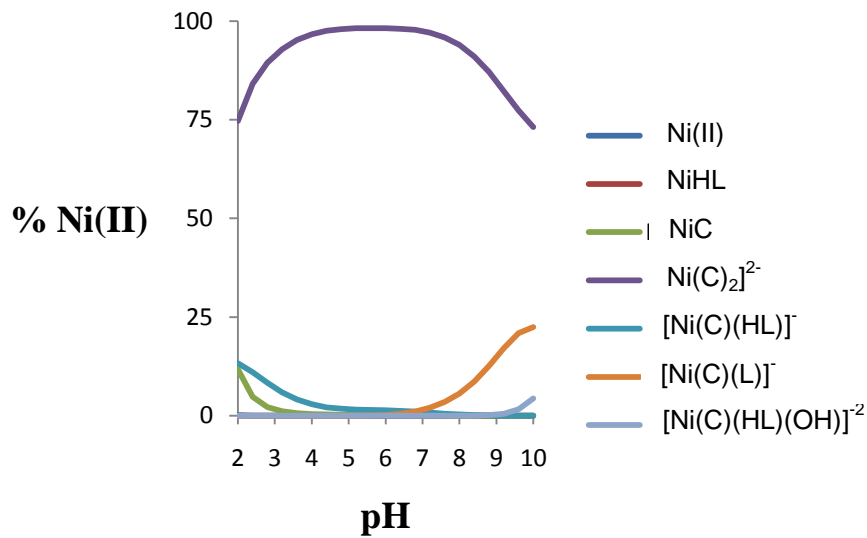
El comportamiento mostrado en las gráficas **38** y **39**, es similar a los sistemas mencionados más arriba, para cada una de las funciones  $Z_B$  y  $Z_C$ . Cuando se aumenta

la proporción de ácido dipicolínico ( $R = 1:2:1$ ) se desfavorece la formación de complejos ternarios.

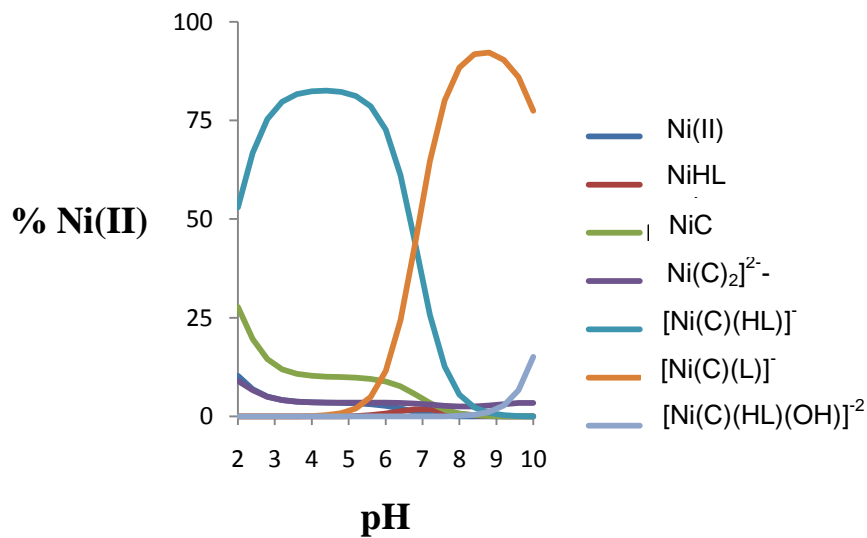
A partir de los valores de las constantes dadas en la **tabla 33**, se construyeron los correspondientes diagramas de distribución de especies para cada una de las relaciones empleadas, **figuras 40-42**.



**Figura 40.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+ - Ni(II) -$  ácido dipicolínico-glicina (NaCl 1,0 M a 25 °C)  $B = 2$  mM,  $R = 1:1:1$ .



**Figura 41.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico-glicina}$  (NaCl 1,0 M a 25 °C)  $B = 2 \text{ mM}$ ,  $R = 1:2:1$ .



**Figura 42.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+ - Ni(II) - \text{ácido dipicolínico-glicina}$  (NaCl 1,0 M a 25 °C)  $B = 2 \text{ mM}$ ,  $R = 1:1:1$ .

Se observa que para la relación  $R = 1:1:1$ , **figura 40**, el complejo más abundante es  $[\text{Ni}(\text{C})(\text{L})]^-$ , la especie  $[\text{Ni}(\text{C})(\text{HL})]^-$  tiene una proporción  $> 50\%$  la hidrox-especie se encuentra en baja proporción. Al pasar a  $R = 1:1:2$ , **figura 42**, las concentraciones de estos complejos ternarios aumenta como era de esperarse, sin embargo para a  $R = 1:2:1$ , el predominio es de la especie del ácido dipicolínico  $[\text{Ni}(\text{C})_2]^{2-}$ .

## 6. Conclusiones

- Fueron obtenidos los valores de  $pK_a$  del ácido dipicolínico y los aminoácidos;  $\alpha$ -alanina,  $\beta$ -alanina, prolina y glicina, mediante medidas de Fuerza Electromotriz empleando como medio iónico NaCl 1,0 M a 25 °C obteniéndose los siguientes resultados:

  - **$\alpha$ -alanina:**  $pK_{a1} = 2,66(3)$  y  $pK_{a2} = 9,68(3)$
  - **$\beta$ -alanina:**  $pK_{a1} = 3,69(3)$  y  $pK_{a2} = 9,74(2)$
  - **prolina:**  $pK_{a1} = 1,88(1)$  y  $pK_{a2} = 10,57(1)$
  - **glicina:**  $pK_{a1} = 2,65(3)$  y  $pK_{a2} = 9,60(2)$
  - **ácido dipicolínico:**  $pK_{a1} = 2,395(2)$  y  $pK_{a2} = 4,51(2)$
- Mediante medidas de fuerza electromotriz  $emf(H)$ , empleando como medio iónico NaCl 1,0 M a 25 °C se determinó la presencia de los siguientes complejos:  $Ni(C)HL$ ,  $[Ni(C)L]^-$ ,  $[Ni(C)L(OH)]^{2-}$  para los sistemas:  $H^+$ -Ni(II)-ácido dipicolínico- $\alpha$ -alanina,  $H^+$ -Ni(II)-ácido dipicolínico- $\beta$ -alanina,  $H^+$ -Ni(II)-ácido dipicolínico-prolina,  $H^+$ -Ni(II)-ácido dipicolínico-glicina.

Cuyas constantes de formación obtenidas fueron:

  - **$H^+$ -Ni(II)-ácido dipicolínico- $\alpha$ -alanina:**  $(\log \beta_{pqr} = 3,6(2)); (\log \beta_{pqr} = -2,57(7)); (\log \beta_{pqr} = -11,73(9))$
  - **$H^+$ -Ni(II)-ácido dipicolínico- $\beta$ -alanina:**  $(\log \beta_{pqr} = 3,3(1); (\log \beta_{pqr} = -4,52 (6)); (\log \beta_{pqr} = -14,39(5))$
  - **$H^+$ -Ni (II)- ácido dipicolínico-prolina:**  $(\log \beta_{pqr} = 4,4(1); (\log \beta_{pqr} = -2,88(9); (\log \beta_{pqr} = -14,0 (2)).$
  - **$H^+$ -Ni(II)-ácido dipicolínico-glicina:**  $(\log \beta_{pqr} = 4,47(8)); (\log \beta_{pqr} = -2,34 (7)); (\log \beta_{pqr} = -13,13(9))$

## 7. Bibliografía

1. F. Cotton, G. Wilkinson, *Advances Inorganic Chemistry*. 5<sup>th</sup> Ed., versión (1978).
2. J. Emsley, Nature's Building Blocks.  
<http://www.lenntech.com/espanol/tabla-periodica/Ni.htm>. Pagina consultada:(Nov. 2010)
- 3 a. Holding B.V, Lenntech *Agua residual & purificación del aire*, (1998-2009)  
<http://www.lenntech.es/periodica/elementos/ni.htm#ixzz14vGqHbfJ>, pagina consultada:(nov. 2010)  
b. <http://www.pdvsa.com/lexico/museo/minerales/image/niquel.gif>, PDVSA – INTEVEP (1997). Página consultada: Noviembre (2010).
- 4 L. Petit, K. Owell, Stability constants database, *IUPAC and Academic Software*, Londres, (1999).
- 5 J. Peñuela. *Estudios de la hidrólisis y la formación de complejos de Níquel (II) con los ácidos oxálicos y malónico en solución acuosa (NaCl 1,0 M, 25 °C)*. TEG. Facultad de Ciencias. UCV. (2009).
- 6 J.A. Bolzan, *An. Asoc. Quim. Argent.* 52, 183 (1964)
- 7 D.D. Perrin, *J. Chem. Soc.*, 3644 (1964).
- 8 K.A. Burkov, *Acta Chem. Scand*, 19, 14 (1965).
- 9 H. Ohtaki, G. Biederman, *Bull. Chem.Soc.Japan*, 44, 1822,(1971).
- 10 Gayer y Garret, *J. Am., Chem. Soc*, 71, 2973 (1949).

- 11 L. Veliz. *Estudios de la hidrólisis y la formación de complejos de Níquel (II) con los ácidos picolínico y dipicolínico en solución acuosa (NaCl 1,0 M, 25 °C)*. TEG. Facultad de Ciencias. UCV. (2010).
- 12 G.B. Kolski, N.K. Kildahl, D.W. Margerum, *Inorg. Chem.*, 8, 1211 (1969).
- 13 Kawai T., Otsuka H., Ohtaki H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 3753 (1973).
- 14 F. Carey. *Química Orgánica*. 6<sup>th</sup> Edición., Mc Graw Hill, México (2008).
- 15 Lehninger, *Bioquímica*, Ediciones Omega S.A, 7° ed., Barcelona, España (1983).
- 16 E. Pimentel y R. Ortiz, *Tópicos de Genética*, Editorial UAEM, Mexico 1<sup>a</sup> ed., p. 237 (2006).
- 17 L.G. Wade, *Química Orgánica*. Quinta edición. Pearson, Prentice Hall, España (2004).
- 18 R. Hernández. *Estudios de la hidrólisis y la formación de complejos de Níquel (II) con los aminoácidos glicina, prolina,  $\alpha$ -alanina y  $\beta$ -alanina mediante medidas de fuerzas electromotrices en NaCl 1,0 M, 25 °C*. TEG. Facultad de Ciencias. UCV. (2010).
- 19 M. Araujo, *Contribución al estudio de complejos de vanadio y aminoácidos en solución acuosa*, Trabajo de Ascenso a la categoría de Profesor Titular, UCV, (2007).
- 20 H. Horton, L. Moran, R. Ochs, J. Rawn y K. Scrimgeour, *Bioquímica*. Prentice-Hall Hispanoamericana, México (1995).
- 21 F. Gharib, K. Zare, S. Khorrami, *J.Chem.Eng.Data*,40,186 (1995).

- 22 O. Yamauchi, A. Odani, H. Masuda, *Inorg. Chim. Acta*, 198-200, 749 (1992).
- 23 O. Enea, G Berthon, *Thermochim. Acta*, 33, 311 (1979).
- 24 M. Jawaid, F Ingman et al., *Acta Chem. Scand.*, A32, 333 (1978).
- 25 E. Bottari, O Mancini, *Ann. Chim. (Rome)*, 66, 663 (1976).
- 26 C. Chandel, C. Gupta, N. Sachan, *Chemica Scripta*, 20, 229 (1982).
- 27 D. Perrin, *J. Chem. Soc.*, 3120; 3125 (1958).
- 28 F. Carey, *Química Orgánica*, 3<sup>era</sup> edición, Editorial Mc Graw Hill, impreso en España (1999), cap. 27.
- 29 M. Jawaid, F Ingman et al., *Acta Chem. Scand.*, A32, 333 (1978).
- 30 E. Bottari, *Ann. Chim (Rome)*, 66, 193 (1976).
- 31 E. Bottari, P. Siliberti, *Ann. Chim. (Rome)*, 66, 629 (1976).
- 32 F. Carey. *Química Orgánica*. Editorial Mc Graw Hill. México, p. 1124 – 1133. (2006).
33. X. Matute. *Estudios de los complejos de Vanadio(IV) y Vanadio(V) con la prolina por medio de medidas de fuerzas electromotrices (KCl 3,0 M, 25 °C)*. TEG. Facultad de Ciencias. UCV. (2010).
34. E. Bottari et al; *Ann. Chim. (Rome)*, 66, 677 (1978).

35. A. Briatini, B. Ostacoli, P. Pettit; *Pure & Appl.Chem.*, 59, 1721 (1987).
36. A. Izquierdo, J. Beltran; *Anal.Chim.Acta*, 181, 93 (1986).
37. N. Al-Ani, A. Olin; *Chemica Scripta*, 23, 161 (1984).
38. P. Alonso, J. Barriada y M. Sastre de Vicente *J. Chem. Eng. Data*, **43**, 876 (1998).
39. R. Hunston, I. Gerothanassis et al; *J.Am.Chem.Soc.*, 107,2654 (1985).
40. T. Kiss, I. Sovago y I. Toth, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*,1967 (1997).
41. J. Velázquez. *Estudio de los Complejos de Vanadio de Valencia Mixta (IV, V) y Glicina (KCl 3.0 M, 25 °C)*, TEG. Facultad de Ciencias. UCV. (2010).
42. A. Braibanti, F. Dallavalle; *Talanta*, 29, 725 (1982).
- 43 A. Zuberbuhler, T. Kaden; *Talanta*, 29, 201 (1982).
44. L. Veliz. *Estudio de la formación de complejos de níquel (ii) con los ácidos picolínico y dipicolínico en disolución acuosa (NaCl 1,0 M, 25 °C)*, TEG. Facultad de Ciencias. UCV. (2010).
45. Wade, L.G. *Química Orgánica*. Quinta edición. Pearson, Prentice Hall, España (2004).
46. J. Lema, *Estudio de la formación de los complejos de níquel(II) con los aminoácidos: ácido aspártico, ácido glutámico, histidina y cisteína mediante medidas de emf(H) en NaCl 1,0 M a 25 °C*. TEG, Fac. Ciencias, UCV (2011).
47. E. Rizkalla, M. Antonious, S. Anis; *Inorg.Chim.Acta*, 96, 171 (1985).
48. A. Cole, C. Furnival, Z-X. Huang, D. Jones, *Inorg. Chem. Acta*, 108, 165 (1985).
49. T.K. Prasad, M.V. Rajasekharan, *Polyhedron*, 26, 1364 (2007).
50. D. Richens y C. Chem.; *The Chemistry of Aqua Ions*, John Willey & Sons, Toronto. p. 235.(1976).
51. N. Ingrid y F. Brito; *Acta Chem. Scand*, 13, 197 (1959).

52. G. Biederman, L.G. Sillén, *Arkiv. Kemi.* 5, p. 425 (1952).
53. L. G. Sillén; *Master Variables and Activity Scales*, Advances in Chemistry Series, 65(3), 45, (1967).
54. J. Matos, *Complejos de Vanadio (IV) y Aminoácidos. Sistema VO<sup>2+</sup> - valina (KCl 3.0 m, 25 °C)*. TEG, Fac. de Ciencias UCV (2007).
55. L.G. Sillén, O. Warquist, *Arkiv. Kemi*, 31, 315 (1962).

## 8. Anexos

### 8.1. Tablas de datos del sistema H<sup>+</sup>- α- alanina.

**Tabla 34.** Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular E<sub>0</sub> y j

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	329.3	10,0	290,1
2,0	323.5	12,0	274,1
4,0	317.5	14,0	238,1
6,0	309.5	14,5	210,9
8,0	300.8		

**Tabla 35.-** Datos experimentales para el sistema H<sup>+</sup> - α- alanina.

Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z <sub>c</sub>	Z <sub>c</sub> *
0,0	286,1	1,7532	-0,8536	-0,8896
1,0	282,2	1,8266	-0,8722	-0,8719
2,0	277,8	1,908	-0,8787	-0,8495
3,0	272,8	1,999	-0,8696	-0,8207
4,0	267,7	2,0904	-0,8079	-0,7876
5,0	261,2	2,2054	-0,7564	-0,7399
6,0	253,6	2,3384	0,6772	-0,6768
6,5	249,5	2,4096	-0,6207	-0,6400

<b>Vol {OH} (mL)</b>	<b>E (mV)</b>	<b><i>pH</i></b>	<b><math>Z_c</math></b>	<b><math>Z_c^*</math></b>
7,0	244,2	2,5014	-0,5743	-0,5900
7,5	238,1	2,6063	-0,5195	-0,5306
8,0	231,9	2,7125	-0,4433	-0,4695
8,5	224,1	2,8458	-0,3647	-0,3944
8,8	217,1	2,965	-0,3243	-0,331
9,0	213,1	3,0331	-0,2855	-0,2973
9,2	207,7	3,1248	-0,2503	-0,2551
9,4	200,8	3,242	-0,2154	-0,2073
9,5	196,4	3,3166	-0,1984	-0,1805
9,6	193,8	3,3607	-0,1738	-0,1659
9,7	185,4	3,503	-0,1623	-0,1254
9,8	181,5	3,569	-0,1374	-0,1096
9,9	172,6	3,7197	-0,1186	-0,0801
10,0	158,0	3,9532	-0,0999	-0,0484
10,1	132,7	4,3947	-0,0798	-0,0181
10,2	90,8	5,103	-0,0529	-0,0036
10,3	43,6	5,9009	-0,0216	-0,0004
10,4	-69,9	7,8196	0,0105	0,0147
10,5	-104,9	8,4113	0,0426	0,0550
10,6	-119,8	8,6632	0,0747	0,0941

## 8.2 Tablas de datos para el sistema $H^+$ - $\beta$ - alanina

**Tabla 36.** Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular  $E_0$  y j

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	329.4	10,0	290.5
2,0	323.7	12,0	274.7
4,0	317.3	14,0	38.5
6,0	309.7	14,5	211.1
8,0	301.1		

**Tabla 37.** Datos experimentales para el sistema  $H^+$  -  $\beta$ - alanina.

Vol {OH} (mL)	E (mV)	<i>pH</i>	$Z_c$	$Z_c^*$
0,0	285.3	1,7701	-1,0253	-0,9882
1,0	281.3	1,8311	-0,9702	-0,9865
2,0	276.3	1,9085	-0,9564	-0,9839
3,0	270.4	2,0011	-0,9523	-0,9801
4,0	263.3	2,1144	-0,9512	-0,9743
5,0	253.3	2,2764	-0,9809	-0,9631
5,5	247.8	2,3665	-0,9686	-0,955
6,0	240.5	2,4868	-0,9675	-0.9415
6,5	231.6	2,6346	-0.9533	-0.9197

6,7	227.8	2,6979	-0.9384	-0.9083
6,9	222.7	2,783	-0,9309	-0,8906
7,1	219.2	2,8415	-0,8991	-0,8767
7.3	215.5	2,9035	-0,865	-0,8605
7.5	209.7	3,0008	-0,8409	-0,8313
7.7	204.7	3,0848	-0,8046	-0,8025
7.9	197.9	3,1992	-0,7711	-0,7574
8.1	193.1	3,2800	-0,7238	-0,7216
8.3	186.1	3,3980	-0,6795	-0,6639
8.5	182.1	3,4654	-0,6241	-0,6284
8.7	177.5	3,5430	-0,5684	-0,5858
8.9	170.3	3,6645	-0,5152	-0,5167
9.1	165.1	3,7523	-0,4569	-0,4662
9.3	159.5	3,8469	-0,3977	-0,4127
9.5	153.2	3,9533	-0,338	-0,3548
9.7	145.9	4,0766	-0,2777	-0,2928
9.8	141.9	4,1442	-0,2473	-0,2616
9.9	137.4	4,2202	-0,2168	-0.2292
10	133.1	4.2927	-0,1859	-0.2011

### 8.3. Tablas de datos para el sistema H<sup>+</sup>- prolina

**Tabla 38.** Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular E<sub>0</sub> y j

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	332.3	10,0	290.3
2,0	325.5	12,0	272.7
4,0	318.5	14,0	228.1
6,0	310.5	14,5	99.6
8,0	301.8		

**Tabla 39.** Datos experimentales para el sistema H<sup>+</sup> - Prolina

Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z <sub>c</sub>	Z <sub>c</sub> *
0	288.5	1,7529	-0,5781	-0,5733
1	284.5	1,8152	-0,5405	-0,5379
2	280.1	1,8844	-0,502	-0,4982
3	275.5	1,9577	-0,4433	-0,4561
4	270.1	2,0445	-0,3933	-0,4071
5	263.6	2,1501	-0,3481	-0,35
6	256.1	2.273	-0,2825	-0,2887
6.5	251.1	2.3554	-0.2621	-0.2513

Vol {OH} (mL)	E (mV)	<i>pH</i>	Z <sub>c</sub>	Z <sub>c</sub> *
7	246.1	2,4384	-0.219	-0.2171
7.5	239.2	2,5531	-0,1915	-0,1755
8	230.8	2,6933	-0,1543	-0,1336
8.3	225.8	2,777	-0,115	-0,1128
8.6	218.7	2,8961	-0,084	-0,0881
8.9	207.1	3,0912	-0,0639	-0,0581
9.1	197.8	3,2479	-0,0405	-0,0412
9.2	190.3	3,3743	-0,0324	-0,0311
9.3	181.7	3,5194	-0,0204	-0,0225
9.4	168.4	3,744	-0,0089	-0,0135
9.5	136.8	4,2778	0,0016	-0,004
9.6	-138.1	8,9249	0,0232	0,0223
9.7	-159.1	9,2799	0,0535	0,049
9.8	-165.9	9,3948	0,0848	0,0629
9.9	-181.1	9,6518	0,1131	0,1082
10	-191.2	9,8225	0,141	0,1524
10.1	-194.1	9,8715	0,1718	0,1676
10.2	-199.1	9,9561	0,2009	0,1965
10.3	-205.1	10,0575	0,2284	0,236
10.4	-210.1	10,142	0,2557	0,2729

#### 8.4 Tablas de datos para el sistema H<sup>+</sup>- Glicina

**Tabla 40.** Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular E<sub>0</sub> y j

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	329.5	10,0	287.9
2,0	323.1	12,0	270.7
4,0	316.1	14,0	219.5
6,0	308.3	14,5	190.1
8,0	299.2		

**Tabla 41.** Datos experimentales para el sistema H<sup>+</sup> -Glicina

Vol {OH} (mL)	E (mV)	pH	Z <sub>c</sub>	Z <sub>c</sub> *
0	284.9	1,7857	-0,8528	-0,8788
1	280.9	1,8639	-0,8687	-0,8583
2	276.6	1,9459	-0,8502	-0,8337
3	271.6	2,039	-0,8216	-0,8018
4	265.9	2,1432	-0,7701	-0,761
5	258.5	2,2757	-0,7218	-0,7011
5.5	254.6	2.3447	-0,6755	-0,6668

### 8.5. Tablas de datos para el sistema $H^+$ - acido dipicolinico

**Tabla 42.** Volúmenes de {OH} y Valores de E utilizados para calcular  $E_0$  y j

V {OH} (mL)	E (mV)	V {OH} (mL)	E (mV)
0,0	329,5	10,0	287,9
2,0	323,1	12,0	270,7
4,0	316,1	14,0	219,5
6,0	308,3	14,5	190,1
8,0	299,2		

**Tabla 43.** Datos experimentales para el sistema  $H^+$  -acido dipicolinico

Vol {OH} (mL)	E (mV)	<i>pH</i>	$Z_c$	$Z_c^*$
0	276.6	1,9996	0,3072	0,2883
1	271.2	2,1096	0,3382	0,3434
2	264.4	2,2415	0,3849	0,4158
2.5	261.2	2,3018	0,4447	0,4506
3	257.1	2,3778	0,4934	0,4952
3.5	252.1	2,4691	0,5405	0,5494
4	246.7	2,566	0,603	0,6063
4.5	240.1	2,6828	0,6692	0,6725
5	232.8	2,8107	0,7512	0,7402

Vol {OH} (mL)	E (mV)	<i>pH</i>	$Z_c$	$Z_c^*$
5.3	226.7	2,9166	0,7968	0,7918
5.6	220.8	3,0186	0,8547	0,8373
5.9	212.8	3,1559	0,9112	0,893
6.1	205.7	3,2773	0,9491	0,9378
6.2	201.6	3,3473	0,969	0,9623
6.3	196.3	3,4376	0,9879	0,9933
6.4	194.1	3,475	1,0156	1,006
6.5	188.5	3,5702	1,0374	1,0387
6.6	184.1	3,6649	1,063	1,065
6.7	181.6	3,6874	1,0921	1,0803
6.8	172.2	3,8468	1,1143	1,142
6.9	173.2	3,8299	1,1478	1,1351
7	167.4	3,9281	1,1754	1,1766
7.1	163.6	3,9925	1,2052	1,2057
7.2	159.5	4,062	1,2353	1,2389
7.3	156.1	4,1195	1,266	1,2678
7.4	152.4	4,1822	1,2968	1,3006
7.5	150.6	4,2126	1,3286	1,3171
7.6	145.8	4,2938	1,3594	1,3623
7.7	144.1	4,3226	1,3913	1,3788
7.8	140.5	4,3835	1,4228	1,4141

<b>Vol {OH} (mL)</b>	<b>E (mV)</b>	<b><i>pH</i></b>	<b>Z<sub>c</sub></b>	<b>Z<sub>c</sub>*</b>
7.9	137.1	4,441	1,4544	1,448
8	133.6	4,5002	1,4862	1,4831
8.1	130.1	4,5594	1,518	1,5182
8.2	126.4	4,622	1,5499	1,5548
8.3	124.5	4,6542	1,5821	1,5734
8.4	120.9	4,7152	1,6141	1,608
8.5	116.9	4,7828	1,6461	1,6449
8.6	112.7	4,8538	1,6782	1,6818
8.7	110.5	4,891	1,7105	1,7002
8.8	105.6	4,9738	1,7426	1,739
8.9	100.1	5,0668	1,7748	1,7784
9.0	94.2	5,1666	1,8069	1,8156
9.1	86.8	5,2917	1,8391	1,8552
9.2	82.4	5,366	1,8715	1,8752
9.3	67.2	5,623	1,9037	1,9269
9.4	51.7	5,885	1,936	1,9587
9.5	40.4	6,076	1,9684	1,973
9.6	-2.6	6,8029	2,0007	1,9948

1

