

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



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS TERNARIOS DE NÍQUEL (II) -
ÁCIDO PICOLÍNICO Y LOS AMINOÁCIDOS: ARGININA, ASPARAGINA,
GLUTAMINA Y TRIPÓFANO**

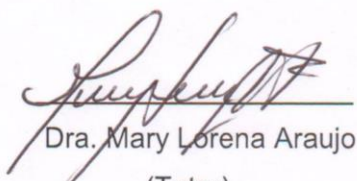
Trabajo Especial de Grado presentado ante
la Ilustre Universidad Central de Venezuela
por la Br. Isis Alexandra Cáceres Tovar, para
optar al título de Licenciado en Química.

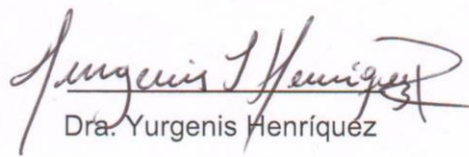
Caracas, octubre 2018

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

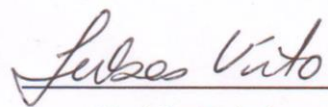
ESTUDIO DE LA FORMACION DE LOS COMPLEJOS TERNARIOS DE NÍQUEL (II) - ÁCIDO PICOLÍNICO Y LOS AMINOÁCIDOS: ARGININA, ASPARAGINA, GLUTAMINA Y TRIPÓFANO.

Presentado por la Br. Isis A. Cáceres Tovar, C.I, V-20.604.045 certificamos que este 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)


Dra. Yurgenis Henríquez
(Tutor)


Dr. Yohar Hernández
(Jurado)


Dr. Vito R. Lubes
(Jurado)

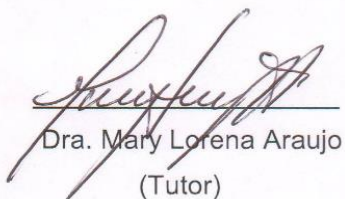


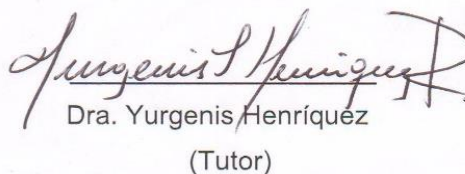
Dra. Mary Lorena Araujo, Profesora e Investigadora Titular del Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela (UCV) y Dra. Yurgenis Henríquez, Profesora e Investigadora del Laboratorio de Equilibrios en Solución de la Universidad Simón Bolívar (USB).

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

ESTUDIO DE LA FORMACION DE LOS COMPLEJOS TERNARIOS DE NÍQUEL (II) - ÁCIDO PICOLÍNICO Y LOS AMINOÁCIDOS: ARGININA, ASPARAGINA, GLUTAMINA Y TRIPÓFANO.

Que presenta la Br. Isis A. Cáceres Tovar, C.I, V-20.604.045 para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en los laboratorios Centro de Equilibrios en Solución (CES) de la Universidad Simón Bolívar (USB), bajo nuestra dirección durante el año 2018 y con esta fecha autorizamos su presentación.


Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)


Dra. Yurgenis Henríquez
(Tutor)



AGRADECIMENTOS

En primer lugar quiero darle gracias a Dios, porque a pesar de tantas dificultades que se me presentaron en este largo camino de mi vida universitaria y en mi vida personal, me dio la fortaleza y motivos necesarios por los cuales levantar la cabeza y seguir adelante, además, me colocó a maravillosas personas para apoyarme y poder hacer realidad este hermoso sueño.

A mi madre, Omaira Tovar, inmensas gracias por todas tus atenciones, por siempre buscar la forma de ayudarme, por aguantar mi mal humor cada vez que estaba estresada por algún examen o entrega de trabajo y aun así seguir ahí brindándome todo tu amor. Mi hermano Gabriel Cáceres, gracias por tu apoyo incondicional, por todas las ayudas que te pedí y nunca te negaste, incluso aquellas que no te pedí y aun así fueron igual de importantes. Son mis dos tesoros, el amor que les tengo va más allá de lo inexplicable.

A mi tía Romelia Tovar, la segunda madre que me dio la vida; porque siempre tuviste un consejo, un abrazo, un gesto conmigo que me levantaba el ánimo, gracias por escucharme y consentirme. Mi padrino José Luis Lara, mi padre, amigo, cómplice; gracias por haberme demostrado que padre es quien cría, quien está siempre presente, quien otorga amor sin condición; por siempre estar para mí, por llevarme a todas partes cada vez que lo necesité y sin titubear. A mi prima, Patricia Lara, por tu amor, tus ayudas y pláticas que me hacían olvidar un poco el estrés de la universidad. Gracias a los tres por el inmenso amor que me han dado toda mi vida, el cual voy a retribuir por siempre.

A mi novio, Luis A. Rodríguez, mi gran amor; gracias por llegar a mi vida y quedarte en ella, por todo tu apoyo incondicional, por secar mis lágrimas y darme ánimo en todo momento; por creer en mí hasta cuando yo misma dudaba de si podría seguir adelante; gracias por tu buen humor, ese que siempre me hace sonreír a pesar de las dificultades que pueda estar pasando. Admiro tu constante motivación y ganas de que salgamos adelante juntos, te amo inmensamente.

A mi tutora Mary Lorena, porque desde el primer día de clases me entregó su buena energía y disposición para que saliera adelante; gracias por toda su dedicación no sólo con este gran trabajo sino con toda mi experiencia universitaria, usted es de esas personas que se quedan grabadas en el corazón para siempre. Gracias a mi tutora Yurgenis Henríquez, por ser parte de este gran trabajo y por sus palabras de bendición en todo momento tanto para el proyecto como para mi persona que me transmitían serenidad.

Al profesor Vito Lubes por haberme brindado la oportunidad y la confianza de trabajar en su laboratorio, además de la dedicación que tuvo en el desarrollo del mismo todo momento.

A mis demás profesores, muchas gracias por las horas que me dedicaron impartíendome sus conocimientos y calidad humana. También agradezco a la Universidad Simón Bolívar (USB) por abrirme sus puertas para llevar a cabo la realización de este trabajo y a mi casa de estudio, la Universidad Central de Venezuela (UCV) que contribuyó en mi formación profesional y personal haciendo posible la culminación de esta meta.

A mis amigas Alba Paz y Génesis García, gracias por esos momentos de risas y desahogos que vivimos, fue hermoso contar con ustedes que comprendían cada uno de los altos y bajos que se nos presentaban en el camino puesto que lo transitamos juntas, deseo lo mejor para sus vidas y que esta amistad perdure a lo largo del tiempo. También agradezco a mis demás compañeros, cada uno de los que pasó por mi vida me dejó una enseñanza, un apoyo y un granito que contribuyó hasta este momento; a todos mil gracias.

“No triunfa quien no tuvo momentos difíciles; triunfa aquel que pasó por ellos, luchó y no se rindió”.

RESUMEN

En este trabajo fue realizado el estudio de formación de complejos ternarios formados entre el Ni(II)-ácido picolínico y los aminoácidos arginina, asparagina, glutamina y triptófano, mediante medidas de fuerza electromotriz $fem(H)$ en NaCl 1,0M como medio iónico inerte a 25°C. Fueron obtenidas además las constantes de acidez de cada uno de los ligandos en las mismas condiciones. En las siguientes tablas se muestran los resultados obtenidos de los valores de las constantes de acidez en términos de pK_a y de las constantes de formación en términos de $\log \beta_{pqrs}$.

Tabla I. Constantes de acidez en términos de pK_a del sistema H^+ -ácido picolínico en NaCl 1,0M a 25°C.

Equilibrio	pK_a
$HC + H^+ \rightleftharpoons H_2C^+$	0,86(5)
$HC \rightleftharpoons C^- + H^+$	5,08(1)
Dispersión $\sigma(Z_C)$	0,017

Tabla II. Constantes de acidez en términos de pK_a del sistema H^+ -aminoácido en NaCl 1,0M a 25°C.

Equilibrio	pK_a			
	Arginina	Asparagina	Glutamina	Triptófano
$HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	2,13(1)	2,15(3)	2,09(4)	2,46(5)
$HL + 2H^+ \rightleftharpoons H_3L^{2+}$	8,67(3)	-	-	-
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	10,44(4)	8,40(3)	8,36(3)	9,01(3)
Dispersión $\sigma(Z_L)$	0,033	0,034	0,038	0,037

Tabla III. Constantes de formación de los complejos formados del sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido picolínico (HPic)–aminoácido (H_2L), en NaCl 1,0M a 25°C.

Complejos	$\log \beta_{pqrs}$ Ni–HPic– arginina	$\log \beta_{pqrs}$ Ni–HPic– asparagina	$\log \beta_{pqrs}$ Ni–HPic– glutamina	$\log \beta_{pqrs}$ Ni–HPic– triptófano
Ni(Pic)L	-	-1,28(5)	-1,63(7)	-1,41(7)
[Ni(Pic)HL] ⁺	10,14(6)	4,46(7)	4,5(1)	4,95(6)
[Ni(Pic)L(OH)] ⁻	-	-11,1(4)	-11,4 max - 11,1	-11,4(3)
[Ni(Pic)HL(OH)] ⁻	2,3(1)	-	-	-
[Ni(Pic)L(OH) ₂] ²⁻	-	-20,11(9)	-20,58(6)	-21,24(6)
[Ni(Pic)HL(OH) ₂] ²⁻	-8,0 max -7,6	-	-	-
Ni(Pic)L ₂ ⁻	-	-6,00(8)	-6,8(1)	-6,45(8)
Ni(Pic)(HL) ₂ ⁺	14,8(1)	-	-	-
Dispersión $\sigma(Z_B)$	0,093	0,059	0,070	0,061

Palabras Clave: Complejos de Ni(II), Ácido Picolínico, Arginina, Asparagina, Glutamina, Triptófano.

ÍNDICE

SÍMBOLOS.....	11
1. INTRODUCCIÓN	12
1.1. Generalidades del Níquel.....	12
1.2. Química del Níquel (II)	15
1.3. Química de los ligandos	17
1.3.1. Ácido picolínico.....	17
1.3.2. Aminoácidos	20
1.3.2.1. Arginina	21
1.3.2.2. Asparagina	24
1.3.2.3. Glutamina	26
1.3.2.4. Triptófano	27
1.4. Complejos de Níquel (II).....	29
1.4.1. Complejos de Ni(II) con ácido picolínico	29
1.4.2. Complejos de Ni(II)-arginina	30
1.4.3. Complejos de Ni(II)-asparagina	31
1.4.4. Complejos de Ni(II)-glutamina	31
1.4.5. Complejos de Ni(II)-triptófano	32
1.4.6. Complejos de Ni(II)-ácido picolínico–aminoácido L (L = arginina, asparagina, glutamina, triptófano)	33
2. OBJETIVOS	34
2.1. Objetivo general	34
2.2. Objetivos específicos	34

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	35
3.1. Ley de acción de masas.....	35
3.2. Escala de actividades.....	35
3.3. Constantes de equilibrio.....	36
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	37
4.1. Reactivos	37
4.2. Disoluciones.....	37
4.3. Materiales e Instrumentos de medidas.....	38
4.4. Montaje experimental.....	38
4.5. Medidas de $fem(H)$	39
4.6. Procedimiento de la medida.....	40
4.7. Análisis de los datos.....	41
5. RESULTADOS Y DISCUSION.....	43
5.1. Determinación de los parámetros E_0 y J	43
5.2. Estudio de los sistemas H^+ –ligandos	44
5.2.1. Sistema H^+ –ácido picolínico, HC	45
5.2.2. Sistema H^+ –arginina, HL	48
5.2.3. Sistema H^+ –asparagina, HL	51
5.2.4. Sistema H^+ –glutamina, HL.....	54
5.2.5. Sistema H^+ –triptófano, HL	55
5.3. Sistemas H^+ –Ni(II)–ácido picolínico–aminoácido	57
5.3.1. Sistema H^+ –Ni(II)–ácido picolínico (HPic)–arginina (HL)	58
5.3.2. Sistema H^+ –Ni(II)– ácido picolínico (HPic)–asparagina (HL)	61

5.3.3. Sistema H^+ –Ni(II)– ácido picolínico (HPic)–glutamina (H_2L)	64
5.3.4. Sistema H^+ –Ni(II)– ácido picolínico (HPic)–triptófano (HL)	67
6. CONCLUSIONES	73
7. BIBLIOGRAFÍA	75
8. ANEXOS	82

SÍMBOLOS

H, B, C, L	Concentraciones totales (analíticas) de protones, metal, ligando, ligando
h, b, c, ℓ	Concentraciones en equilibrio de protones, metal, ligando, ligando
β_{pqr}	Constante de estabilidad de un complejo $H_p(Ni)_q(HiL)_r$, brevemente (p, q, r)
c_{pqr}	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r)
$fem(H)$	Fuerza electromotriz
E	Potencial (mV) de la pila REF//S/EV
E_0	Potencial estándar del electrodo (mV)
EV	Electrodo de vidrio
$\{H\}$	Disolución madre de ácido fuerte (Na, H)Cl 0,1M
J	Parámetro relacionado con el potencial de unión líquida
$\{mi\}$	Medio iónico inerte NaCl 1,0M
M, mM	mol/L, milimol/L respectivamente
pH	$-\log h$
$\{OH\}$	Disolución madre de base fuerte Na(Cl, OH) 0,1M
S	Disolución problema en el reactor
Σ	Dispersión = $\sqrt{U/(ns \cdot np - nk)}$
U	Suma de mínimos cuadrados
Z_C, Z_B	Nº medio de moles de H^+ disociados por mol de ligando y metal respectivamente

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades del Níquel

El níquel es un elemento químico de símbolo Ni; está ubicado en la primera serie de transición (periodo 4) y en el grupo 10 de la tabla periódica. ^[1] Fue descubierto por Axel Fredrik Cronstedt en 1751, en una mina de cobalto. ^[2]

Es un metal de color blanco plata con alta conductividad eléctrica y térmica, el cual funde a los 1452°C, también es ferromagnético y moderadamente electropositivo. ^[3]



Figura 1. Níquel metálico. ^[3]

El níquel se encuentra en la naturaleza principalmente en combinación con arsénico, antimonio y azufre; ^[3] así como en distintos minerales como la Niquelina (NiAs), la Garnierita ($\text{Si}_4\text{O}_{13}[\text{Ni-Mg}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), entre otros. ^[4] En forma compacta es bastante resistente al aire y al agua, mientras que finamente dividido reacciona con el aire, por lo cual puede ser pirofórico; es disuelto por ácidos diluidos y a altas temperaturas se hace más reactivo. ^[3] Posee cinco isótopos naturales con masas atómicas de 58, 60, 61, 62,

64; aunado a esto se han identificado siete isótopos radiactivos, con números de masa de 56, 57, 59, 63, 65, 66 y 67. ^[5] En la **tabla 1** se tienen algunas propiedades características del níquel.

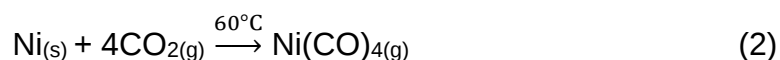
Tabla 1. Propiedades del níquel.

Símbolo Químico	Ni
Numero atómico	28 ^a
Configuración electrónica	[Ar]3d ⁸ 4s ² ^a
Estados de oxidación	-1, 0, +1, +2, +3, +4 ^a
Peso molecular (g/mol)	58,6934 ^a
Energía de ionización (kJ/mol)	737 ^a
Radio atómico (Å)	1,21 ^a
Densidad (g/cm ³)	8,9 ^a
Punto de fusión (°C)	1455 ^a
Electronegatividad	1,8 ^b
Radio covalente (Å)	1,21 ^b
Radio iónico (Å)	0,78 ^b
Punto de ebullición (°C)	2730 ^b
Ref.: ^a [1], ^b [5]	

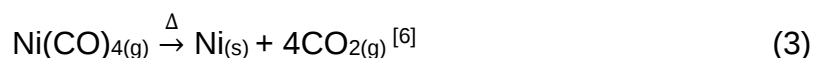
El níquel también se encuentra aliado con el hierro en los meteoritos, por lo que se cree que el interior de la tierra contiene grandes cantidades de níquel, ^[3] constituye cerca de 0,008% de la corteza terrestre y 0,01% de las rocas ígneas. La mayor parte del níquel comercial se emplea en aleaciones resistentes a la corrosión, en monedas, en catalizadores. Se presenta en pequeñas cantidades en plantas, animales, en el agua de mar, el petróleo y se encuentra en la mayor parte del carbón. ^[5]

El níquel además de formar compuestos simples como son sus sales, también puede formar una amplia variedad de complejos; casi todos los complejos de níquel tienen una geometría octaédrica, pero se conocen algunos complejos tetraédricos y cuadrados. [6] El estado de oxidación que se presenta usualmente es el Ni(II). [3]

Existen dos métodos para la obtención del níquel. El proceso electrolítico, en el cual se forman ánodos de níquel impuro y mediante soluciones de sulfato y cloruro de níquel, se deposita níquel 99,9% puro en el cátodo, y mediante el proceso de Mond, en el cual el níquel metálico reacciona a 60°C con monóxido de carbono gaseoso para formar tetracarbonilo de níquel. [6]



Este compuesto, altamente tóxico, se saca por tuberías y se calienta a 200°C, lo cual desplaza el equilibrio en dirección opuesta depositando níquel metálico con 99,95% de pureza. [6]



De todos los elementos de transición del periodo 4 la bioquímica del níquel es la menos comprendida. Se sabe que el elemento está presente en algunos sistemas enzimáticos en forma de complejos; como también se sabe que ciertos árboles tropicales concentran níquel hasta cerca del 15% de su masa seca. [6]

Los estudios de equilibrios en solución destacan gran importancia debido a que el cuerpo humano está constituido principalmente por fluidos corporales en equilibrio, así como por iones metálicos, lo cual permite realizar estudios con fines bioinorgánicos. [7]

La química bioinorgánica de los complejos de ligandos mixtos de níquel se ha destacado en diversos estudios relacionados con tratamientos para enfermedades

neurodegenerativas, las cuales están asociados con el mal plegamiento de proteínas y la acumulación en fibrillas de amiloide, la enfermedad de Alzheimer (AD) es la más común, ^[8] así como en el estudio de la formación de complejos de ligandos mixtos en enzimas a base de níquel. ^[9]

El ión níquel es uno de los elementos traza esenciales que se encuentran en los sistemas biológicos. Se encuentra principalmente en las enzimas a base de níquel como un elemento esencial, lo cual da origen a la formación de complejos de coordinación con aminoácidos dentro de las enzimas. ^[10] Por otra parte, complejos de coordinación de ciertos iones metálicos, incluyendo el Ni(II), tienen un gran potencial de ser "metalodrogas catalíticas" (terapéuticas) para la activación selectiva o la degradación de moléculas biológicas como virus en el ARN. ^[11]

El estudio de complejos ternarios de metales de transición con aminoácidos o péptidos ha sido el centro de estudios, que han revelado el papel que juega los iones metálicos a nivel molecular. Este tipo de complejos están implicados en el almacenamiento y transporte de iones de metales y sustancias activas entre las membranas, es por esto, que es de valor recopilar información de su formación, estabilidad, estructura e influencia mutua de los ligandos que se unen al mismo metal. ^[12]

1.2. Química del Níquel (II)

El níquel divalente es el único estado de oxidación que se presenta constantemente y es la que poseen todas sus sales sencillas, por lo que se exceptúan unos pocos complejos en los cuales el metal se halla en otros estados de oxidación. ^[3]

El níquel (II) es también el único estado de oxidación importante en la química del níquel en soluciones acuosas, el mismo, forma un gran número de complejos con números de coordinación 4, 5 y 6, los cuales adoptan estructuras octaédrica,

bipiramidal trigonal, piramidal cuadrada, tetraédrica y plano cuadrado. ^[3] Son varios los factores que determinan la estereoquímica, pero uno en particular es la energía de estabilización del campo cristalino (EECC). ^[6]

Los únicos complejos comunes de níquel (II) que presentan una estructura tetraédrica son los iones tetrahalogenonicolato (II); puesto que, se forman con ligantes grandes, con carga negativa y campo débil, por lo cual estos complejos tienen una repulsión electrostática considerable entre ligantes vecinos, y es por ello que se prefieren cuatro ligantes en lugar de seis. ^[13]

En la **tabla 2** se pueden observar las constantes de formación de los complejos mononucleares de Ni(II) en diferentes escalas de actividades.

Tabla 2. Constantes de formación de los complejos mononucleares de Ni(II).

Condiciones	log β_{pqr}		
	[NiOH] ⁺	Ni(OH) ₂	[Ni(OH) ₃] ⁻
KNO ₃ 1,5M / 20°C	-10,18 ^a	-	-
NaClO ₄ 3,00M / 25°C	-10 ^b	-	-
NaClO ₄ 0,25M - 1,5M / 25°C	-10,5 ^c	-	-
NaCl 3,00M / 25°C	<-10,5 ^d	-	-
NaCl 1,0M / 25°C	-9,4(1) ^e	-16,94(4) ^e	-
25 °C (solubilidad)	-	-17,19 ^f	-4,22 ^f
Ref.: ^a [14], ^b [15], ^c [16], ^d [17], ^e [18], ^f [19]			

Se puede observar que existe cierta diferencia en los valores de las especies reportadas, lo cual puede deberse a las condiciones en que se realizaron las medidas.

En la **tabla 3** se pueden observar las constantes de formación de los complejos polinucleares de Ni(II) en diferentes escalas de actividades.

Tabla 3. Constantes de formación de los complejos polinucleares de Ni(II).

Condiciones	log β_{pq}	
	$[\text{Ni}_2\text{OH}]^{3+}$	$[\text{Ni}_4(\text{OH})_4]^{4+}$
NaClO ₄ 3,00M / 25°C	<-9,5 ^a	-27,37 ^a
NaClO ₄ 1,5M / 25°C	-	-27,03 ^b
NaCl 3,00M / 25°C	-9,3 ^a	-28,42 ^a
	<-10,5 ^c	-28,55 ^c
NaCl 1,0M / 25°C	-	-27,73(3) ^d
LiClO ₄ 3,00M / 25°C	-	-27,32(8) ^e
LiClO ₄ 3,0M / dioxano 0,1M / 25°C	-	-27,11(8) ^e
LiClO ₄ 3,0M / dioxano 0,2M / 25°C	-	-27,04(5) ^e
LiClO ₄ 3,0M / dioxano 0,5M / 25°C	-	-28(1) ^e
Ref.: ^a [15], ^b [20], ^c [17], ^d [18], ^e [21]		

Se puede observar que los valores de las especies reportadas en las diferentes condiciones de medida son bastante similares.

1.3. Química de los ligandos

1.3.1. Ácido picolínico

Los ácidos piridincarboxílicos, están presentes en muchos productos naturales y son de gran interés debido a que juegan un papel importante a nivel fisiológico, por ejemplo, se encuentra en humanos como un metabolito del aminoácido triptófano. ^[22]

El ácido 2–piridincarboxílico, cuya abreviación es ácido picolínico (Hpic), contiene un grupo carboxílico en posición orto al nitrógeno del anillo piridínico, **figura 2**, actuando

como un ligando monoácido y bidentado con coordinación (N , COO^-) estéricamente favorecida. ^[23] En la **tabla 4** se tienen algunas propiedades del ácido picolínico.

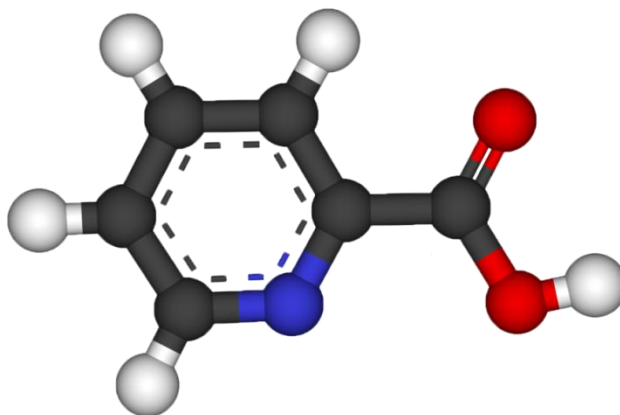


Figura 2. Estructura molecular del ácido picolínico.

Tabla 4. Propiedades del ácido picolínico. ^[23]

Fórmula molecular	$C_5H_4NCO_2H$
Masa molecular (g/mol)	123,105
Punto de fusión ($^{\circ}C$)	136-137
Solubilidad	Muy soluble en ácido acético glacial y en agua.
	Insoluble en éter, cloroformo y disulfuro de carbono.
Es isómero geométrico del ácido nicotínico	
Sublima	

En la **tabla 5** se presentan los valores de pK_a para el sistema H^+ –ácido picolínico, determinados mediante medidas de fuerzas electromotrices $fem(H)$ en diferentes condiciones.

Tabla 5. Valores de pK_a para el sistema H^+ –ácido picolínico.

Condiciones	pK_{a1}	pK_{a2}
KCl 0,20M / 25°C	~1,000 ^a	5,190 ^a
KCl 3,00M / 25°C	0,100 ^b	5,530 ^b
	1,260 ^c	5,620 ^c
NaCl 0,15M / 25°C	1,210 ^d	5,124 ^d
NaCl 1,00M / 25°C	1,77(4) ^e	5,24(5) ^e
	1,57(5) ^f	5,07(3) ^f
	1,61(9) ^g	5,22(1) ^g
NaClO ₄ 0,10M / 25°C	1,030 ^h	5,220 ^h
	1,600 ⁱ	5,440 ⁱ
NaClO ₄ 0,50M / 25°C	0,860 ^j	5,170 ^j
	1,040 ^k	5,270 ^k
NaClO ₄ 3,00M / 25°C	1,990 ^l	5,930 ^l
KNO ₃ 0,10M / 30°C	–	5,280 ^m
KNO ₃ 0,15M / 25°C	0,880 ⁿ	5,184 ⁿ
NaNO ₃ 0,05M / 25°C	0,870 ^o	5,180 ^o
NaNO ₃ 1,00M / 20°C	1,690 ^p	5,340 ^p
Ref.: ^a [24], ^b [25], ^c [26], ^d [27], ^e [23], ^f [28], ^g [29], ^h [30], ⁱ [31], ^j [32], ^k [33], ^l [34], ^m [35], ⁿ [36], ^o [37], ^p [38]		

Se observa diferencias entre los valores de pK_{a1} reportados, atribuido a la escala de actividades empleadas. En el caso de los valores de pK_{a2} reportados son bastante similares.

1.3.2. Aminoácidos

Los aminoácidos son moléculas orgánicas constituidas por un grupo amino ($-NH_2$) que está enlazado a un átomo de C_α que a su vez está unido a un grupo carboxílico ($-COOH$), un hidrógeno y una cadena R, ^[22] **figura 3**, donde la variación en la estructura del grupo R origina una gran cantidad de aminoácidos, ^[39] por lo tanto, ésta cadena es quien determina la identidad y propiedades de dichos aminoácidos. ^[40]

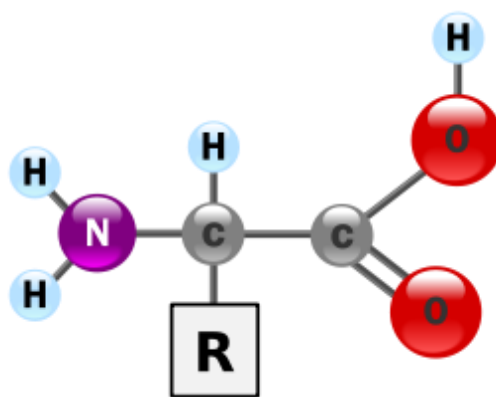


Figura 3. Estructura general de un α -aminoácido.

Por otra parte, las proteínas son polímeros que se ensamblan a partir de monómeros de aminoácidos que se unen entre sí. En la naturaleza, sólo se encuentran 20 α -aminoácidos abundantemente en las proteínas, ^[41] denominados aminoácidos estándar, ^[22] y a excepción de la glicina ($R=H$), todos son quirales, y por lo general, se observan principalmente los L-aminoácidos. ^[41]

Según la polaridad de los grupos R de los aminoácidos, se pueden clasificar en 4 grupos: 1) aminoácidos con grupos R no polares o hidrofóbicos ^[39] (glicina, alanina, valina, leucina, isoleucina, metionina, prolina, fenilalanina y triptófano); ^[41] 2) aminoácidos con grupos R polares pero sin carga ^[39] (asparagina, glutamina, serina, treonina, tirosina y cisteína); 3) aminoácidos con grupos R cargados positivamente

(básicos) ^[39] (arginina, histidina y lisina); ^[41] y 4) aminoácidos con grupos R cargados negativamente (ácidos) ^[39] (ácido aspártico y ácido glutámico). ^[41]

La estructura real de un aminoácido es iónica y depende del *pH* del medio. ^[22] El grupo aminoácido se protona, mientras que el resto del ácido carboxílico se desprotona. ^[41] A esta estructura se le denomina ion dipolar o zwitterión ^[22] (**figura 4**).

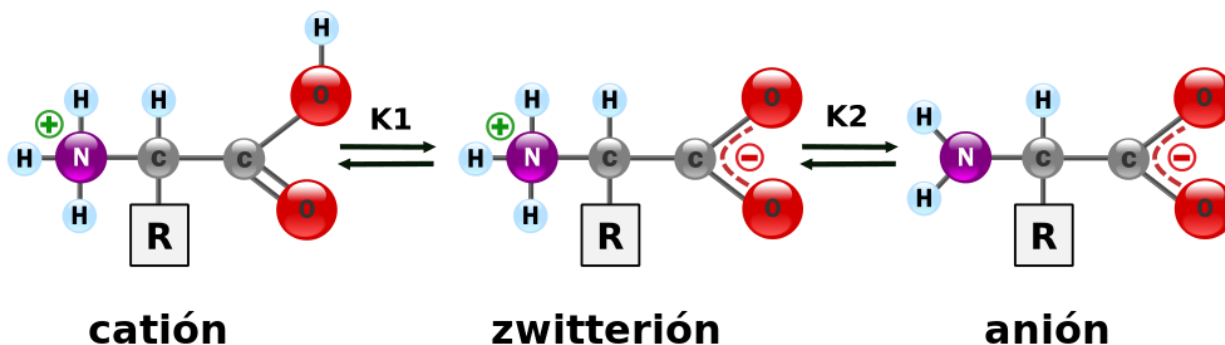


Figura 4. Esquema del equilibrio de un α -aminoácido.

La naturaleza dipolar de los aminoácidos hace que tengan puntos de fusión altos, que sean más solubles en agua que en solventes orgánicos, que tengan momentos dipolares mucho más grandes que las aminas o los ácidos por separado; ^[22] además son anfóteros, debido a que reaccionan con ácidos o base. ^[41] En soluciones ácidas tienen una carga total positiva y en soluciones básicas tienen una carga total negativa. Hay un *pH* intermedio, como donde se encuentra el zwitterión, con carga neta cero, a este pH se le denomina punto isoeléctrico. ^[22]

1.3.2.1. Arginina

La arginina (Arg o R), también llamada ácido 2-amino-5-guanidinopentanoico, **figura 5**, de fórmula condensada C₆H₁₄N₄O₂ y peso molecular 174,2g/mol. ^[42] tiene un punto

isoelectrónico de 10,8; ^[22] forma parte de los aminoácidos que conforman las proteínas y es considerado como un aminoácido esencial para el ser humano, el cual debe ser consumido en la dieta, puesto que el organismo no es capaz de sintetizarlos por sí mismo. ^[43] Es un sólido cristalino, blanco, soluble en agua, ^[42] además es el único de origen proteico que posee un grupo guanidino. Se clasifica entre los aminoácidos con cadena R cargados positivamente (básicos). ^[39]

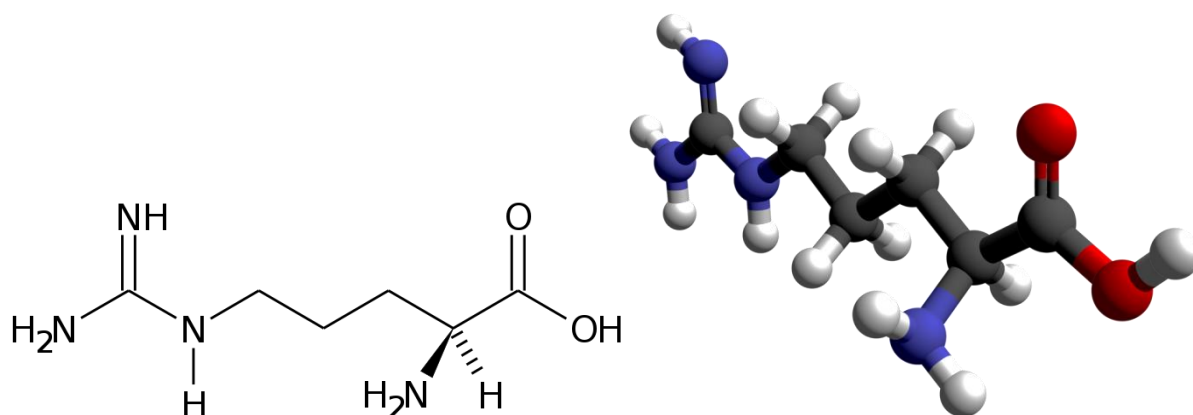


Figura 5. Estructura general y molecular de la arginina.

La arginina puede estimular la función inmunológica al aumentar el número de leucocitos, además está involucrada en la síntesis de creatina, poliaminas y en el ADN, aunado a esto, puede disminuir el colesterol para mejorar la capacidad del aparato circulatorio. ^[44]

La arginina es el precursor del óxido nítrico, el cual es una molécula de gas que penetra en las células y regula su funcionamiento, y puede ayudar a controlar la presión sanguínea, lo que permite que el corazón reciba suficiente oxígeno. ^[45] Estudios han demostrado que se puede sintetizar de manera bidireccional arginina a partir de otros aminoácidos como glutamina, glutamato, y la prolina como el principal aminoácido para la síntesis de citrulina y arginina en los seres humanos. ^[46]

La arginina también participa en el ciclo de la urea, en una serie de reacciones de importancia fundamental en el uso del nitrógeno por parte de los seres vivos. ^[47] Es un metabolito intermediario, que hidroliza la urea y ornitina por la enzima arginasa. Igualmente se halla relacionada indirectamente con el ciclo del ácido cítrico y con la oxidación de moléculas de combustible para la obtención de energía. ^[48]

En cuanto a la toxicidad de la arginina, ha ocurrido que en personas con alergia conocida responden a una reacción alérgica fuerte luego de suministrársele una inyección de arginina, algunos de los signos de alergia son urticaria, picazón o falta de aire. ^[47]

En la **tabla 6** se reúnen los valores de pK_a determinados para el sistema H^+ -arginina en diferentes condiciones.

Tabla 6. Valores de pK_a para el sistema H^+ -arginina

Condiciones	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}
KNO ₃ 0,15M / 25°C	-	9,11 ^a	-
KNO ₃ 1,00M / 25°C	2,21(1) ^a	9,27(1) ^a	12,28(6) ^a
KCl 0,300M / 25°C	2,2 ^b	9,28 (2) ^b	-
KCl 1M / 25°C	2,18 ^b	9,30 ^b	-
KCl 2M / 25°C	2,17 ^b	9,30 ^b	15 ^b
→0 / 23°C	2,18 ^c	9,09 ^c	13,2 ^c
No especifica	2,2 ^d	9,00 ^d	12,50 ^d
NaCl 1 M / 25°C	2,31(4) ^e	9,22(5) ^e	11,12(3) ^e
Ref.: ^a [49], ^b [50], ^c [51], ^d [22], ^e [46]			

Se puede observar que entre los valores de pK_{a1} y pK_{a2} reportados en las diferentes condiciones de medida son similares; mientras que entre los valores de pK_{a3} existe

cierta diferencia entre los valores reportados, lo cual puede deberse al medio iónico utilizado o a las condiciones en que se realizaron las medidas. Se observa además solo una referencia en NaCl 1,0M a 25°C.

1.3.2.2. Asparagina

La asparagina (Asn, N), también llamada ácido 2-amino-3-carbamoilpropanoico, **figura 6**, de fórmula condensada $C_4H_8N_2O_3$ y peso molecular 132,12g/mol, ^[52] tiene un punto isoeléctrico de 5,4. Forma parte de los aminoácidos que conforman las proteínas ^[22] y es considerado como un aminoácido no esencial para el ser humano, que interviene en el control metabólico de las funciones celulares en tejidos nerviosos y cerebrales. ^[53] Es un sólido blanco, soluble en agua. ^[54] Se clasifica entre los aminoácidos con cadena R polares sin carga. ^[39]

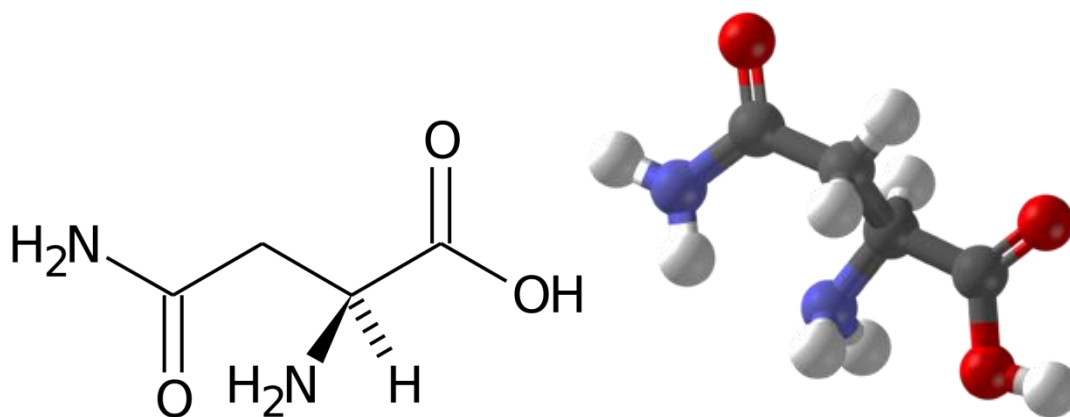


Figura 6. Estructura general y molecular de la asparagina.

Es biosintetizada por la asparagina sintetasa a partir del ácido aspártico y el amonio. Se encuentra en una gran variedad de alimentos, animales y plantas, como: productos lácteos (leche, queso), huevos, aves de corral, pescados, mariscos, carne de vacuno, espárragos, papas, frutos secos, entre otros. ^[53]

Es creada por el cuerpo en el hígado y se utiliza para ayudar a alimentar al sistema nervioso, por lo tanto, tiene un aspecto positivo en el cuerpo. Cuando el hígado no puede producir las cantidades suficientes de asparagina el sistema nervioso se ve afectado, lo cual se puede notar debido a dolores de cabeza fuertes y dolorosos, aumento en la irritabilidad, síntomas de olvido y algunas veces puede llegar a la depresión. ^[55]

El ácido ayuda al sistema a mantener el equilibrio emocional, este se utiliza para la prevención del desarrollo a un alto grado de sensibilidad al sonido y al tacto. A pesar de que la asparagina la produce el cuerpo cuando se combina con la que consumimos se hace suficiente para las necesidades de la persona. ^[55]

En la **tabla 7** se reúnen los valores de pK_a determinados para el sistema H^+ –asparagina en diferentes condiciones.

Tabla 7. Valores de pK_a para el sistema H^+ –asparagina.

Condiciones	pK_{a1}	pK_{a2}
NaCl 1,0M / 25°C	2,24 ^a	8,80 ^a
NaCl 0,15M / 37°C	2,16 ^b	8,449 ^b
	2,151 ^c	8,458 ^c
Ref.: ^a [56], ^b [57], ^c [58]		

Se puede observar que entre los valores de pK_{a1} y pK_{a2} reportados existen pequeñas diferencias las cuales pueden deberse al medio iónico utilizado o a las condiciones en que se realizaron las medidas.

1.3.2.3. Glutamina

La glutamina (Gln, Q), también llamada ácido 2-amino-4-carbamoilbutanoico, **figura 7**, de fórmula condensada $C_5H_{10}N_2O_3$ y peso molecular 146,15g/mol, ^[59] tiene un punto isoeléctrico de 5,7; forma parte de los aminoácidos que conforman las proteínas ^[22] y es considerado como un aminoácido condicional esencial para el ser humano, es decir, que puede parar el ser producido por el cuerpo en condiciones específicas de la enfermedad tales como precocidad o señal de socorro catabólica severa. ^[60] Es un sólido blanco, soluble en agua. ^[59] Se clasifica entre los aminoácidos con cadena R polares sin carga. ^[39]

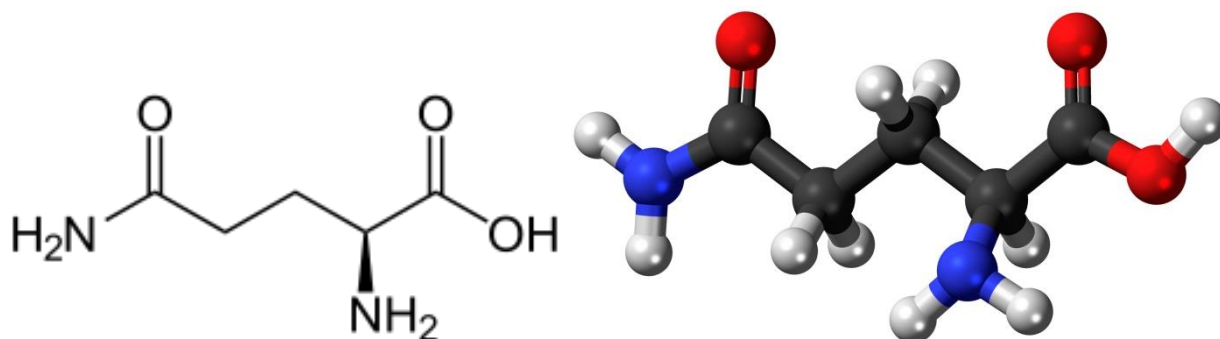


Figura 7. Estructura general y molecular de la glutamina.

La glutamina es producida del glutamato y del amoníaco por la ligasa de la glutamina de la enzima. ^[60] Se encuentra en grandes cantidades tanto a nivel sanguíneo como a nivel muscular. Es útil para prevenir el desgaste muscular, a la vez que ayuda a construir y mantener el tejido muscular, aumentar la actividad mental como el funcionamiento del cerebro y mantener un sistema digestivo sano, reduciendo a su vez el tiempo de curación de las úlceras; ^[61] aunado a esto, estudios han demostrado ser beneficiosa para tratar quemaduras, trauma, daño y algunos efectos secundarios del tratamiento contra el cáncer. ^[60]

Los alimentos más ricos en glutamina son: pescados (sushi y salmón), carnes, leche y derivados lácteos, huevos, vegetales, legumbres secas y cereales integrales. ^[61]

Por otra parte, la glutamina es comercializada por varios fabricantes como suplemento alimenticio debido a su papel en síntesis de la proteína y la donación de la energía.

En la **tabla 8** se reúnen los valores de pK_a determinados para el sistema H^+ –glutamina en diferentes condiciones.

Tabla 8. Valores de pK_a para el sistema H^+ –glutamina.

Condiciones	pK_{a1}	pK_{a2}
NaCl 0,15M / 25°C	2,39 ^a	8,97 ^a
NaCl 0,15M / 37°C	2,19 ^b	8,69 ^b
	2,202 ^c	8,697 ^c
Ref: ^a [62], ^b [63], ^c [64]		

Se puede observar que entre los valores de pK_{a1} y pK_{a2} reportados son similares, las pequeñas diferencias pueden deberse al medio iónico utilizado o a las condiciones en que se realizaron las medidas.

1.3.2.4. Triptófano

El triptófano (Trp, W), **figura 8**, de fórmula condensada $C_{11}H_{12}N_2O_2$ y peso molecular 204,23g/mol ^[65] tiene un punto isoeléctrico de 5,9; forma parte de los aminoácidos que conforman las proteínas y es considerado como un aminoácido esencial para el ser humano. ^[22] Es un sólido cristalino, blanco, soluble en agua. ^[65] Se clasifica entre los aminoácidos con cadena R no polares, también llamados hidrofóbicos. ^[39]

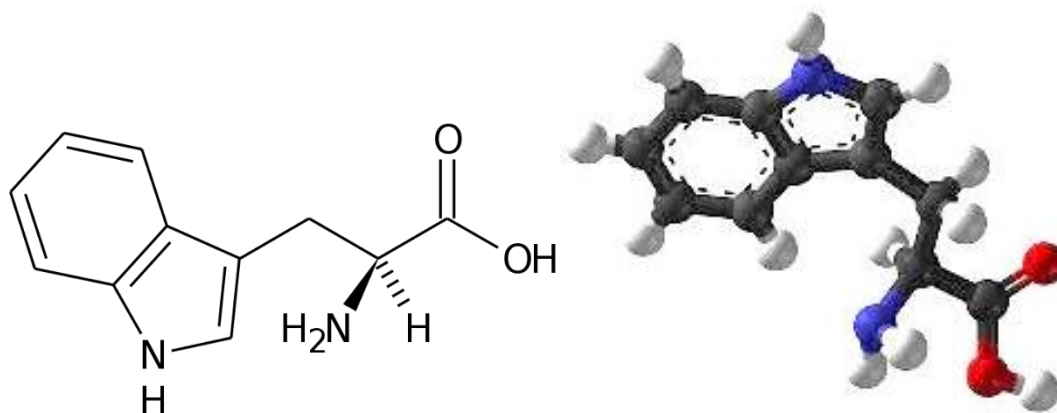


Figura 8. Estructura general y molecular del triptófano.

El triptófano es un aminoácido esencial, por lo que sólo se obtiene a través de la alimentación. Abunda en los alimentos ricos en proteínas, como los huevos, la leche, los cereales integrales, el chocolate, la avena, entre otros. Las personas que no ingieren estos alimentos tienen mayor riesgo de deficiencia de triptófano, así como aquellas personas sometidas a altos niveles de estrés. Para un buen metabolismo del triptófano se requieren niveles adecuados de vitamina B6 y de magnesio. ^[66]

Además de su incorporación a las proteínas del cuerpo, el triptófano juega un papel importante en las funciones biológicas, la mayoría de ellos asociados a las vías metabólicas; aunado a esto, es el precursor para la síntesis de la serotonina, un neurotransmisor importante asociado al estado de ánimo, la respuesta al estrés, el sueño y del apetito. La relación entre el triptófano y serotonina suele ser considerado como el mecanismo involucrado en el efecto depresivo de la dieta baja triptófano sobre el apetito. ^[66]

El triptófano es el cuarto aminoácido limitante para el crecimiento, por lo que cuando la oferta de triptófano es baja en comparación con los otros aminoácidos esenciales, limita la síntesis de proteínas y la acumulación de éstos. ^[66]

En la **tabla 9** se reúnen los valores de pK_a determinados para el sistema H^+ –triptófano en diferentes condiciones.

Tabla 9. Valores de pK_a para el sistema H^+ –triptófano.

Condiciones	pK_{a1}	pK_{a2}
KCl 0,10M / 25°C	2,40 ^a	9,34 ^a
KCl 0,15M / 25°C	2,40 ^b	9,20 ^b
KCl 3,0M / 25°C	2,71 ^c	9,57 ^c
NaCl 1,0M / 23°C	2,32 ^d	9,21 ^d
	1,70 ^e	9,45 ^e
Ref.: ^a [67], ^b [68], ^c [69], ^d [70], ^e [71]		

Se puede observar que entre los valores de pK_{a1} y pK_{a2} reportados existen grandes diferencias, las cuales pueden deberse al medio iónico utilizado o a las condiciones en que se realizaron las medidas.

1.4. Complejos de Níquel (II)

1.4.1. Complejos de Ni(II) con ácido picolínico

Existe muy poca bibliografía reportada, sobre el estudio del sistema H^+ –Ni(II)–ácido picolínico, en la **tabla 10** se tiene las constantes de formación de los complejos obtenidos en diferentes condiciones experimentales.

Tabla 10. Constantes de formación de los complejos reportados del sistema $H^+ - Ni(II) -$ ácido picolínico.

Condiciones	$\log \beta_{011}$	$\log \beta_{012}$	$\log \beta_{013}$
	$[NiC]^+$	$[NiC_2]$	$[NiC_3]$
NaCl 1,0M / 25°C	6,83(5) ^a	12,60(5) ^a	17,19(6) ^a
NaNO ₃ 1,0M / 20°C	6,95 ^b	12,70 ^b	-
KNO ₃ 1,0M / 25°C	6,40 ^c	11,90 ^c	-
	-	11,90 ^d	-
I = 0,0M / 25 °C	7,63 ^e	12,45 ^e	-
I = 0,01M / 25 °C	6,68 ^f	12,66 ^f	-
I = 0,02M / 25 °C	5,90 ^g	11,30 ^g	-
Ref.: ^a [23], ^b [72], ^c [73], ^d [74], ^e [75], ^f [76], ^g [77].			

1.4.2. Complejos de Ni(II)-arginina

En la **tabla 11**, se muestran los trabajos encontrados en la literatura, relacionados con el sistema binario $H^+ - Ni(II) -$ arginina.

Tabla 11. Constantes de formación de los complejos reportados del sistema $H^+ - Ni(II) -$ arginina.

Condiciones	$\log \beta_{111}$	$\log \beta_{112}$
	NiHL	$[Ni(HL_2)]^{2+}$
KNO ₃ 0,1M / 25°C	5,18 ^a	4,31 ^a
No reporta m.i / 25°C	4,92 ^b	4,20 ^b
I = 0,01 M / 25°C	9,92 ^c	-
Ref.: ^a [78], ^b [79], ^c [80]		

1.4.3. Complejos de Ni(II)-asparagina

En la **tabla 12**, se muestran los trabajos encontrados en la literatura, relacionados con el sistema binario H^+ – Ni(II)–asparagina.

Tabla 12. Constantes de formación de los complejos reportados del sistema H^+ – Ni(II)–asparagina.

Condiciones	$\log \beta_{111}$	$\log \beta_{112}$
	NiHL	$[Ni(HL_2)]^{2+}$
KNO ₃ 0,1M / 25°C	5,57 ^a	-
NaCl 1,0 M / 25°C	5,31 ^b	4,12 ^b
NaClO ₄ 3,0 M / 25°C	6,152 ^c	5,01 ^c
	6,1 ^d	-
KNO ₃ 0,1M / 25°C	5,69 ^e	4,64 ^e
	5,68 ^f	4,55 ^f
I = 0,15 / 25 °C	5,58 ^g	4,38 ^g
Ref.: ^a [81], ^b [82], ^c [83], ^d [84], ^e [85], ^f [86], ^g [87]		

1.4.4. Complejos de Ni(II)-glutamina

En la **tabla 13**, se muestran los trabajos encontrados en la literatura, relacionados con el sistema binario H^+ – Ni(II)–glutamina.

Tabla 13. Constantes de formación de los complejos reportados del sistema $H^+ - Ni(II) -$ glutamina.

Condiciones	$\log \beta_{111}$	$\log \beta_{112}$
	NiHL	$[Ni(HL_2)]^{2+}$
$NaClO_4$ 0,1M / 25°C	4,94 ^a	4,30 ^a
$NaClO_4$ 3,0 M / 25°C	5,56 ^b	4,72 ^b
$NaCl$ 0,15 M / 25°C	4,979 ^c	4,04 ^c
KNO_3 0,1 M / 25°C	5,17 ^d	4,28 ^d
Ref.: ^a [88], ^b [89], ^c [64], ^d [86]		

1.4.5. Complejos de Ni(II)-triptófano

En la **tabla 14**, se muestran los trabajos encontrados en la literatura, relacionados con el sistema binario $H^+ - Ni(II) -$ triptófano.

Tabla 14. Constantes de formación de los complejos reportados del sistema $H^+ - Ni(II) -$ triptófano.

Condiciones	$\log \beta_{111}$	$\log \beta_{112}$
	NiHL	$[Ni(HL_2)]^{2+}$
$NaClO_4$ 0,2 M / 30°C	5,25 ^a	4,71 ^a
$NaClO_4$ 3,0 M / 25°C	5,76 ^b	5,22 ^b
$NaNO_3$ 1,0 M / 25°C	5,47 ^c	4,62 ^c
$NaNO_3$ 0,37 M / 20°C	5,68 ^d	5,27 ^d
KNO_3 0,1 M / 35°C	5,56 ^e	-
KNO_3 0,2 M / 35°C	5,25 ^f	4,45 ^f
KNO_3 0,1 M / 25°C	5,48 ^g	4,92 ^g
	5,47 ^h	5,21 ^h
Ref.: ^a [90], ^b [91], ^c [92], ^d [93], ^e [94], ^f [95], ^g [96], ^h [97]		

1.4.6. Complejos de Ni(II)-ácido picolínico–aminoácido L (L = arginina, asparagina, glutamina, triptófano)

Después de realizar una revisión bibliográfica exhaustiva, no se encontró ninguna referencia de la formación de complejos ternarios entre Ni(II)-ácido picolínico–aminoácido L (L= arginina, asparagina, glutamina, triptófano).

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo general

Estudio de la formación de los complejos ternarios del sistema Ni(II)-ácido picolínico – aminoácido L (L= arginina, asparagina, glutamina, triptófano), mediante medidas de $fem(H)$, en NaCl 1,0M a 25°C.

2.2. Objetivos específicos

- Determinar las constantes de acidez (pK_a) del ácido picolínico y de los aminoácidos: arginina, asparagina, glutamina y triptófano, empleando medidas de $fem(H)$ en NaCl 1,0M a 25°C.
- Determinar las constantes de formación del sistema Ni(II)-ácido picolínico – arginina, empleando medidas de $fem(H)$ en NaCl 1,0M a 25°C.
- Determinar las constantes de formación del sistema Ni(II)-ácido picolínico – asparagina, empleando medidas de $fem(H)$ en NaCl 1,0M a 25°C.
- Determinar las constantes de formación del sistema Ni(II)-ácido picolínico – glutamina, empleando medidas de $fem(H)$ en NaCl 1,0M a 25°C.
- Determinar las constantes de formación del sistema Ni(II)-ácido picolínico – triptófano, empleando medidas de $fem(H)$ en NaCl 1,0M a 25°C.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1. Ley de acción de masas

La interacción de varios reactantes H, B y C para formar uno o varios complejos de forma $H_p B_q C_r$, brevemente (p, q, r), según la reacción de equilibrio (4), en disolución acuosa, se cuantifica a través de la ley de acción de masas (LAM) (5), donde h , b , c son las concentraciones en equilibrio de los reactivos H, B, C y c_{pqr} , β_{pqr} y ϕ_{pqr} representan la concentración, la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p, q, r), respectivamente. [98]



$$c_{pqr} = \phi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad (5)$$

3.2. Escala de actividades

Se ha determinado experimentalmente que en disoluciones concentradas de una sal inerte ($NaClO_4$ 3,0M, KCl 3,0M) los coeficientes de actividad de los reactivos y complejos permanecen constantes siempre que sus concentraciones se mantengan por debajo del 20% de la concentración de los iones del medio *iónico*. Lo cual trae como consecuencia el uso más frecuente de concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas como la LAM, debido a esta forma más simple de las ecuaciones que describen el comportamiento de los equilibrios de formación de complejos, el método del *medio iónico inerte* se utiliza regularmente; por lo que se pueden definir nuevas escalas, denominadas *escalas de actividad del medio iónico*, donde se considera que los coeficientes de actividad se aproximan a uno, conforme la composición de la disolución se acerca a la del disolvente y así se tiene que en la ley de acción de masas (5), $\Phi_{pqr} = 1$ [98]

La estabilidad de los iones complejos es un tema de gran interés, puesto que explica la química de las disoluciones en las que estos se encuentran y determina las especies que pueda haber en ellas. Las propiedades de los iones metálicos en disolución dependen de la naturaleza de los grupos ligantes que los rodean. ^[13]

3.3. Constantes de equilibrio

Las reacciones que forman los complejos metálicos, generalmente, ocurren en etapas sucesivas, de tal forma que cada una de ellas posee una constante de equilibrio K_i . Las constantes de equilibrio sucesivas K_i son denominadas constantes de estabilidad, porque cuanto mayor sea su valor, tanto mayor será la concentración del complejo al alcanzar el estado de equilibrio, es decir, son una medida de la magnitud de la asociación de los reactantes. ^[99]

También se emplea una segunda clase de constante de equilibrio llamada constante de estabilidad, β , o constante de formación, la cual se define como el producto de las constantes de equilibrio. Así, en un sistema que posee dos equilibrios sucesivos, $\beta_1 = K_1$ y $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$; en general, se tendrá que $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$. ^[100]

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos

- ✓ Ácido clorhídrico (HCl) Riedel de-Haên
- ✓ Hidróxido de sodio (NaOH) Merck
- ✓ Cloruro de sodio (NaCl) Merck
- ✓ Ftalato ácido de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) Riedel de-Haên
- ✓ Ácido picolínico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$) Merck
- ✓ Arginina ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$) Merck
- ✓ Asparagina ($\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$) Merck
- ✓ Glutamina ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$) Merck
- ✓ Triptófano ($\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$) Merck
- ✓ Cloruro de Níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Merck
- ✓ Nitrógeno (N_2) libre de O_2 y CO_2
- ✓ Agua desionizada

4.2. Disoluciones

- ✓ **{H}**: (H^+ 0,1M en NaCl 1,0M) se preparó a partir de una ampolla de HCl, añadiendo NaCl seco, aforando con agua desionizada y se estandarizó con **{OH}** 0,1M.
- ✓ **{OH}**: (OH^- 0,1M en NaCl 1,0M) se preparó a partir de una ampolla de NaOH, añadiendo NaCl seco, aforando con agua desionizada y se estandarizó con $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$.
- ✓ **{mi}**: disolución de medio iónico 1,0M. Se preparó por pesada de NaCl seco, se disolvió y aforó con agua desionizada.
- ✓ **{Ni(II)}**: disolución de Ni(II) se preparó por pesada de la sal $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, añadiendo NaCl seco, aforando con agua desionizada y se estandarizó con EDTA.

- ✓ **{L}**: las disoluciones de los ligandos se prepararon por pesada directa del producto comercial, añadiendo NaCl seco y aforando con agua desionizada.

4.3. Materiales e Instrumentos de medidas

- ❖ Vaso de reacción (100mL) Metrohm EA 876-20.
- ❖ pH-metro Orion modelo 520 A.
- ❖ Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer PH C2401-8.
- ❖ Frascos lavadores de N₂.
- ❖ Material volumétrico calibrado.
- ❖ Balanza analítica.

4.4. Montaje experimental

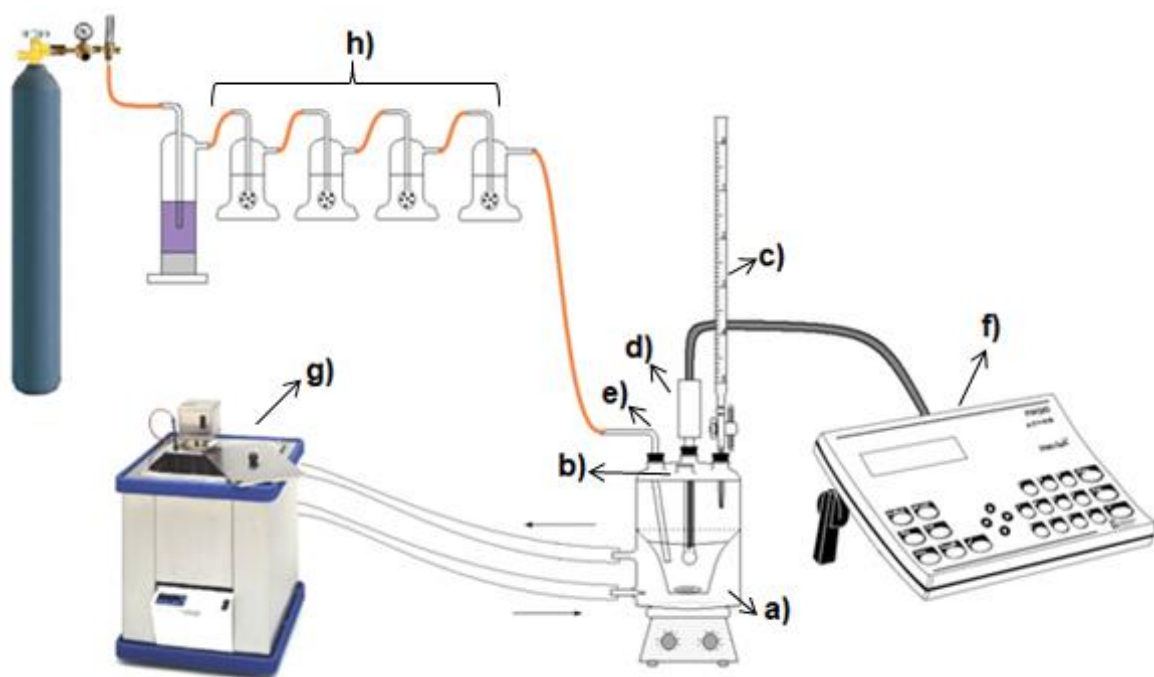


Figura 9. Esquema del sistema de medición de $fem(H)$. a) vaso de reacción, b) salida de gas, c) bureta, d) electrodo de vidrio, e) entrada de gas N_2 libre de CO_2 y O_2 , f) pH-metro, g) termostato de agua, h) frascos lavadores. ^[101]



Figura 10. Equipo de medidas de $fem(H)$ empleado.

4.5. Medidas de $fem(H)$

El método más conveniente para la determinación de constantes de estabilidad es mediante la medida de $fem(H)$, puesto que permite medir al menos una de las concentraciones en equilibrio de las especies iónicas en disolución con gran exactitud. La concentración de los iones H^+ en equilibrio h se determinó mediante la pila (6).^[102]



Donde, REF= $AgCl\ 3,0M / AgCl\ 3,0M, AgCl / Ag, Pt$ ^[102]

A 25°C el potencial (mV) de la pila viene dado por la ecuación (7).

$$E = E_0 + Jh + 59,16 \log h \quad (7)$$

Ahora bien, en las disoluciones que sólo contienen ácido o base fuerte se cumple el balance de H^+ (8).^[102]

$$h = H + K_w h^{-1} \quad (8)$$

A $pH < 7$, se tiene $h = H$ y la ecuación (7) se puede reescribir como (9).^[102]

$$E - 59,16 \log H = E_0 + JH \quad (9)$$

Por lo tanto, la valoración de una alícuota de la solución {H} con sucesivas adiciones de la solución {OH} hasta el punto de equivalencia permite comprobar el funcionamiento adecuado de la pila REF // S / EV.^[103]

4.6. Procedimiento de la medida

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

La disolución S contenida en el reactor, se mantuvo en agitación constante y bajo atmosfera inerte de N_2 , libre de CO_2 y de O_2 ; mediante la utilización de un agitador magnético en el vaso de reacción y el burbujeo constante del $N_{2(g)}$ que fluyó a través de frascos lavadores, los cuales contenían disolución de V(II) en medio ácido y en presencia de Zn(Hg), HCl 0,1M, NaOH 0,1M, y NaCl 1,0M; con el fin de eliminar en dicho gas O_2 , impurezas básicas, impurezas ácidas y mantener la presión de vapor del medio iónico. Durante el procedimiento, el equipo se mantuvo en un ambiente termostatzado a 25°C.

El estudio se realizó en dos etapas. En la primera etapa se llevó a cabo la valoración ácido fuerte-base fuerte para así determinar los valores de E_0 (potencial estándar) y J (constante relacionada al potencial de unión líquida) de la ecuación de Nernst (7).

En la segunda etapa, sin extraer el electrodo para evitar cambios en los parámetros, se llevó a cabo la valoración de una alícuota de ácido picolínico y aminoácido con adiciones sucesivas de la disolución de $\{OH\}$, para el estudio de los sistemas H^+ -ligando. Para el caso de los sistemas H^+ -Ni(II)- ácido picolínico- aminoácido finalizada la primera etapa, se agregaron alícuotas de ácido picolínico y el respectivo aminoácido al reactor, y se llevó a cabo la valoración con la solución de $\{OH\}$. Se emplearon varias relaciones Ni: ácido picolínico: aminoácido, $R = 1:1:1; 1:2:1; 1:1:2$.

4.7. Análisis de los datos

Los datos experimentales $[H, B, C, E_0, J, (v, E)_{np}]_{ns}$ ($ns = n^\circ$ de experimentos, $np = n^\circ$ de puntos en cada experimento) fueron tratados utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.^[103]

En la primera etapa, se obtuvieron los valores definitivos de E_0 y J de la pila minimizando la función (10).

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

En la segunda etapa, los datos recogidos en los experimentos fueron analizados a través del programa LETAGROP^[103] mediante la minimización de las funciones (11) y (12).

$$U_2 = \sum (Z_B - Z_B^*)^2 \quad (11)$$

$$U_3 = \sum (Z_C - Z_C^*)^2 \quad (12)$$

Donde, $Z_B = (h-H)/B$ y $Z_C = (h-H)/C$

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

Puesto que la suma de mínimos cuadrados (11, 12) se puede considerar una función de las constantes de estabilidad β_{pqr} y de los posibles errores sistemáticos relacionados con la determinación de E_0 y J , o bien las concentraciones analíticas H , B y C , variando sistemáticamente la combinación de nk especies y nks errores, se encuentra el modelo $(p, q, r, \beta_{pqr})_{nk}$ que en el último término incluya todas las especies razonablemente posibles, o bien hasta alcanzar un mínimo para U_1 o para la desviación estándar (13).

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{n - nk}} \quad (13)$$

Donde, n = número de puntos experimentales.

5. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1. Determinación de los parámetros E_0 y J

Los parámetros de potencial estándar (E_0) y potencial de unión líquida (J), fueron determinados mediante titulación potenciométrica, valorando una alícuota de ácido fuerte $\{HCl\}$ con adiciones sucesivas de base fuerte $\{OH\}$ (procedimiento descrito en la sección 4.6). La concentración de ácido fuerte en cada punto de la valoración fue determinada empleando la ecuación (14).

$$H_T = \frac{H_0 \cdot V_0 - A_0 \cdot V}{V_0 + V} \quad (14)$$

H_T = concentración total de protones

H_0 = concentración del ácido fuerte

V_0 = volumen inicial del ácido fuerte

A_0 = concentración de la base fuerte

V = volumen de base fuerte añadido

Para determinar los valores preliminares de E_0 y J de la ecuación de Nernst (7), se consideró que el término $Jh = 0$, mediante un arreglo de la ecuación (7) es obtenido el valor de h (15), que representa la concentración de protones en el equilibrio.

$$E = E_0 + Jh + 59,16 \log h \quad (7)$$

$$h = 10^{(E-E_0)/59,16} \quad (15)$$

Empleando el método de Gran, y considerando que a $pH < 5$ se cumple que $H_T = h$ (por tratarse de un ácido fuerte), pueden ser combinadas las ecuaciones (14) y (15) para obtener la ecuación (16).

$$\frac{H_0 \cdot V_0 - A_0 \cdot V}{V_0 + V} = 10^{(E-E_0)/59,16} \quad (16)$$

$$(H_0 \cdot V_0 - A_0 \cdot V)10^{(E_0/59,16)} = (V_0 + V)10^{(E/59,16)} \quad (17)$$

La pendiente m de gráfica de $(V_0 + V)10^{(E/59,16)}$ en función del volumen de la base V añadido permite entonces determinar el valor preliminar de E_0 a través de la ecuación (18).

$$E_0 = 59,16 \log(-m/A_0) \quad (18)$$

El valor preliminar de E_0 fue posteriormente refinado empleando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP ^[103] minimizando la función (10) a partir de lo cual fueron obtenidos los valores corregidos de E_0 y J .

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

5.2. Estudio de los sistemas H^+ -ligandos

Para el estudio de los sistemas H^+ -ligandos los datos experimentales se analizaron mediante el uso del programa computacional de mínimos cuadrados LETAGROP ^[103], minimizando la función $Z_C(pH)$ o $Z_L(pH)$ (12) donde Z_C o Z_L representa el número medio de protones disociados por mol de ligando HC o HL (C para el ligando principal y L para los ligandos secundarios).

5.2.1. Sistema H^+ –ácido picolínico, HC

En la **tabla 15**, se muestran los resultados obtenidos de las constantes de acidez para el sistema H^+ –ácido picolínico, HC, en términos de $\log\beta_{por}$ y pK_a .

Tabla 15. Constantes de acidez en términos de $\log\beta_{por}$ y pK_a del sistema H^+ –ácido picolínico en NaCl 1,0M a 25 °C.

Equilibrio	$\log\beta_{por}$	pK_a
$HC + H^+ \rightleftharpoons H_2C^+$	0,86(6)	0,86(5)
$HC \rightleftharpoons C^- + H^+$	-5,08(1)	5,08(1)
Dispersión $\sigma(Z_c)$	0,017	

El primer valor de pK_a corresponde a la desprotonación del grupo carboxílico, mientras que el segundo corresponde a la desprotonación del grupo piridínico.

En la **figura 11**, se muestran los datos de $Z_c(pH)$. Los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo el modelo de especies propuesto, dado en la **tabla 15**. Se observa un excelente ajuste del modelo propuesto y los datos, acorde con el valor de $\sigma(Z_c)$ obtenido.

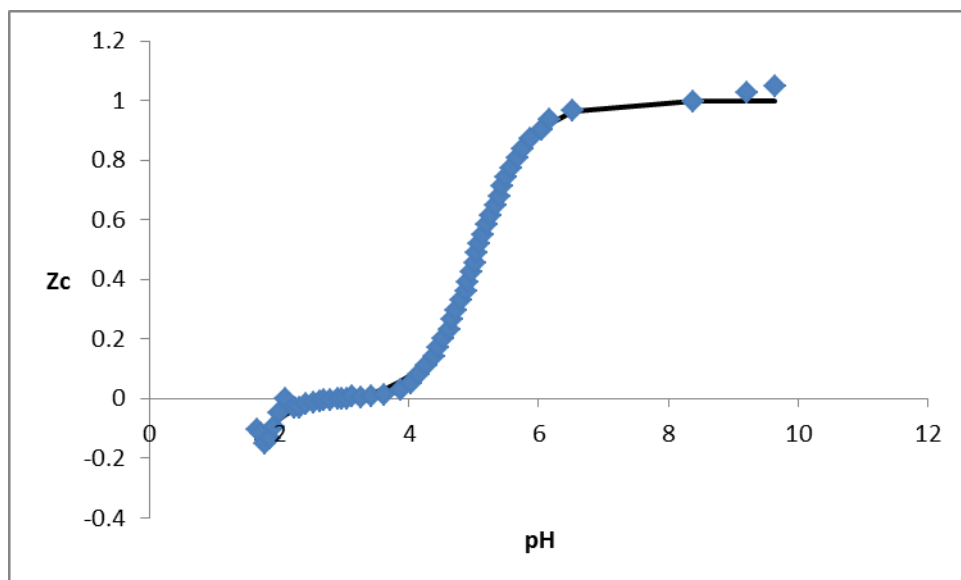


Figura 11. Gráfica de Z_c en función del pH , obtenida para el sistema H^+ –ácido picolínico en $NaCl$ 1,0M a $25^\circ C$.

La **figura 11**, muestra valores de Z_c negativos en el intervalo $pH \leq 3$, lo que indica la presencia de la especie protonada H_2C^+ . En el intervalo $2 \leq pH \leq 5$ se observan valores de $Z_c = 0$, lo que indica que la especie protonada pierde un protón para formar la especie zwitteriónica HC . A $pH > 5$, la especie HC pierde un protón para formar el ion C^- , lo que puede deducirse de la tendencia de Z_c a 1.

Empleando los valores de la **tabla 15**, fue construido el diagrama de distribución de especies para este sistema, **figura 12**. A $pH \leq 3$ predomina la especie protonada H_2C^+ y que en el intervalo $2 \leq pH \leq 6$ la especie predominante es HC , a $pH \geq 4,5$ predomina la especie C^- . Las intersecciones entre las curvas representan los valores de pK_a dado en la **tabla 15**.

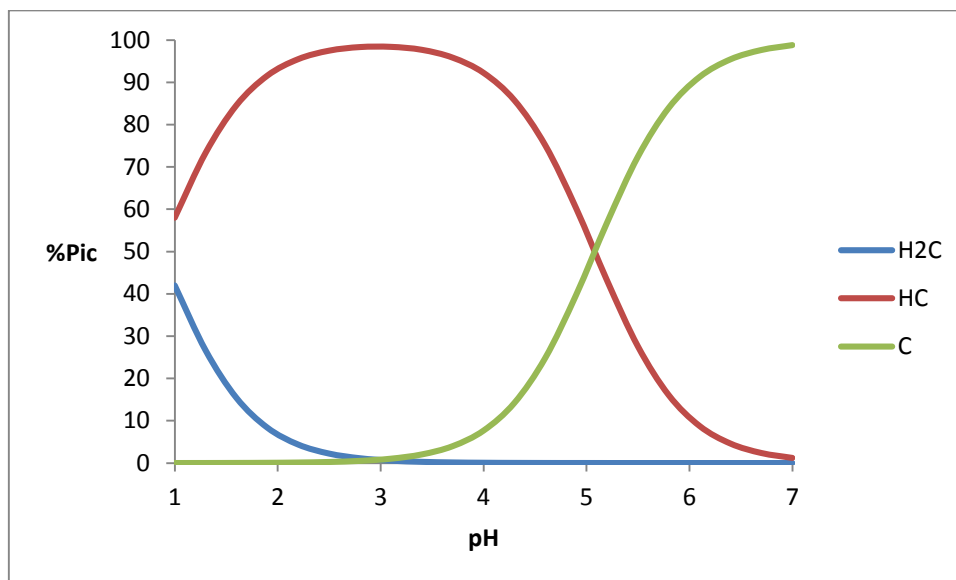


Figura 12. Diagrama de distribución para el sistema H⁺–ácido picolínico en NaCl 1,0M a 25°C.

En la **tabla 16** se muestra a modo comparativo los valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H⁺–ácido picolínico, y los obtenidos en este trabajo, en las mismas condiciones.

Tabla 16. Valores comparativos de pK_a reportados en la literatura y los obtenidos en éste trabajo, para el sistema H⁺–ácido picolínico en NaCl 1,0M y 25°C.

pK_{a1}	pK_{a2}	Referencia
1,77(4)	5,24(5)	[23]
1,57(5)	5,07(3)	[28]
1,61(9)	5,22(1)	[29]
0,86(5)	5,08(1)	Este trabajo

Se observa que el valor obtenido para el pK_{a1} y el pK_{a2} se encuentran entre los reportados en la literatura, las pequeñas diferencias pueden ser atribuidas a errores experimentales.

5.2.2. Sistema H^+ –arginina, HL

En la **tabla 17**, se muestran los resultados obtenidos de las constantes de acidez para el sistema H^+ –arginina, HL, en términos de $\log\beta_{por}$ y pK_a .

Tabla 17. Constantes de acidez en términos de $\log\beta_{por}$ y pK_a del sistema H^+ –arginina en NaCl 1,0M a 25 °C.

Equilibrio	$\log\beta_{por}$	pK_a
$HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	8,67(3)	2,13(1)
$HL + 2H^+ \rightleftharpoons H_3L^{2+}$	10,80(4)	8,67(3)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	-10,44(4)	10,44(4)
Dispersión $\sigma(Z_L)$	0,033	

En la **figura 13**, se muestran los datos de $Z_L(pH)$, donde Z_L 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 propuesto, dado en la **tabla 17**. Puede observarse una buena correlación entre el modelo propuesto y los datos experimentales, acorde con el valor de $\sigma(Z_L)$ obtenido.

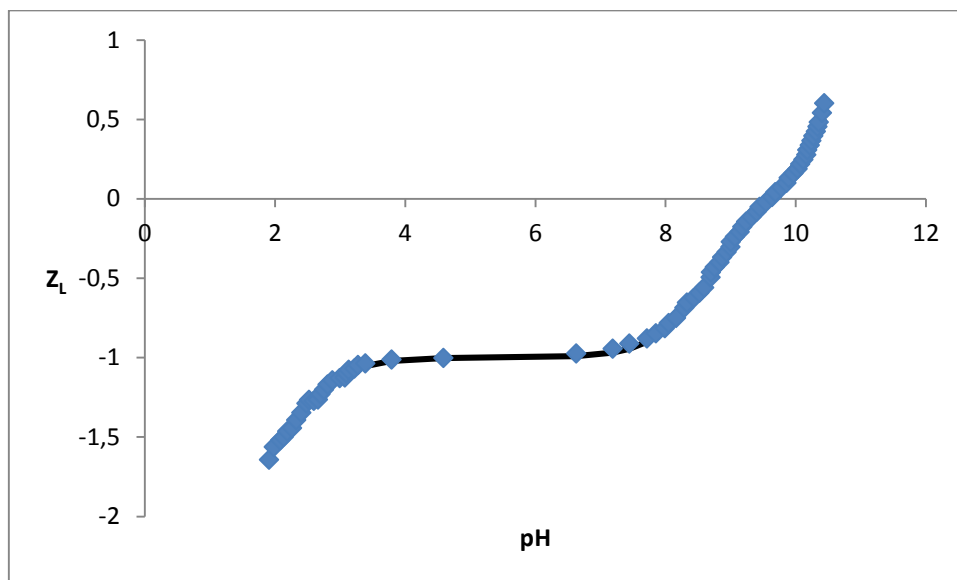


Figura 13. Gráfica de $Z_L(pH)$, obtenida para el sistema H^+ -arginina en $NaCl$ 1,0M a $25^\circ C$.

En la **figura 13**, se observa la tendencia de $Z_L \sim 1$ para valores de $pH > 9$, lo que indica la presencia de la especie desprotonada L^- . Para valores de $Z_L = -1$ y $pH \sim 7$, se forma la especie protonada H_2L^+ y para valores de $Z_L \sim -2$ y $pH \leq 3$, indica la formación de la especie protonada H_3L^+ .

Empleando los valores de la **tabla 17**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies para este sistema, **figura 14**. Se puede observar que a $pH \leq 2$ predomina la especie H_3L^{2+} , el caso de la especie H_2L^+ predomina en el intervalo $2 \leq pH \leq 8,7$, la especie HL es mayoritaria en el intervalo $8 \leq pH \leq 10,5$, por último, se puede observar que a $pH \geq 10,5$ predomina la especie L^- . Las intersecciones entre las curvas representan los valores de pK_a dados en la **tabla 17**.

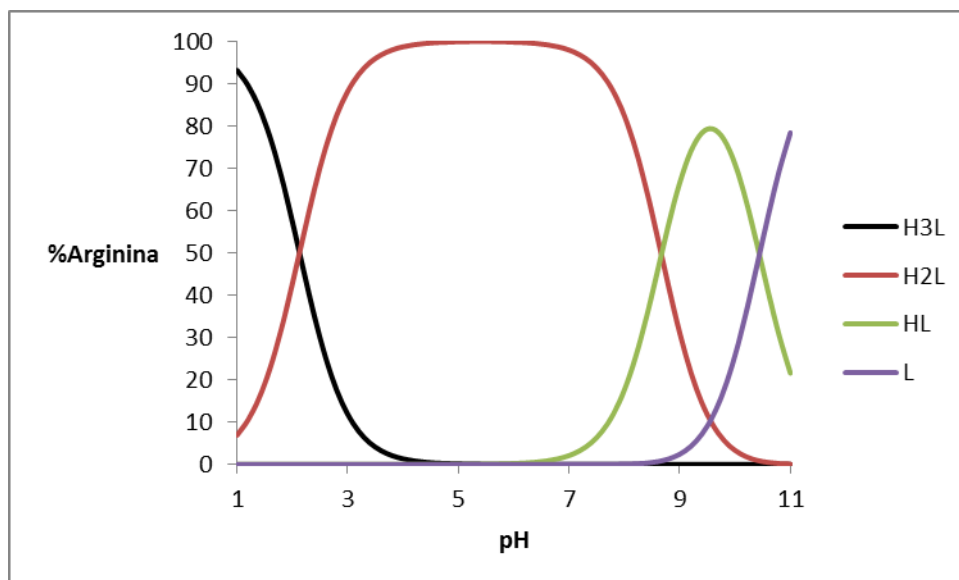


Figura 14. Diagrama de distribución para el sistema H^+ –arginina en NaCl 1,0M a 25°C.

En la **tabla 18** se muestra a modo comparativo los valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ – arginina, y los obtenidos en este trabajo, en las mismas condiciones.

Tabla 18. Valores comparativos de pK_a reportados en la literatura y los obtenidos en éste trabajo, para el sistema H^+ –arginina en NaCl 1,0M y 25°C.

pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Referencia
2,31(4)	9,22(5)	11,12(3)	[22]
2,13(1)	8,67(3)	10,44(4)	Este trabajo

Los valores obtenidos en este trabajo son ligeramente menores a los reportados en la literatura, las diferencias pueden ser atribuidas a errores experimentales.

5.2.3. Sistema H^+ –asparagina, HL

En la **tabla 19**, se muestran los resultados obtenidos de las constantes de acidez para el sistema H^+ –asparagina, HL, en términos de $\log\beta_{\text{por}}$ y pK_a .

Tabla 19. Constantes de acidez en términos de $\log\beta_{\text{por}}$ y pK_a del sistema H^+ –asparagina en NaCl 1,0M a 25 °C.

Equilibrio	$\log\beta_{\text{por}}$	pK_a
$\text{HL} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{L}^+$	2,15(3)	2,15(3)
$\text{HL} \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}^+$	-8,40(3)	8,40(3)
Dispersión $\sigma(\text{Z}_\text{L})$	0,034	

En la **figura 15**, se muestran los datos de $\text{Z}_\text{L}(\text{pH})$, tal como el caso del sistema anterior los puntos representan los datos experimentales y la curva de trazo continuo el modelo de especies propuesto, dado en la **tabla 19**. Se observa un excelente ajuste del modelo propuesto y los datos, acorde con el valor de $\sigma(\text{Z}_\text{L})$ obtenido.

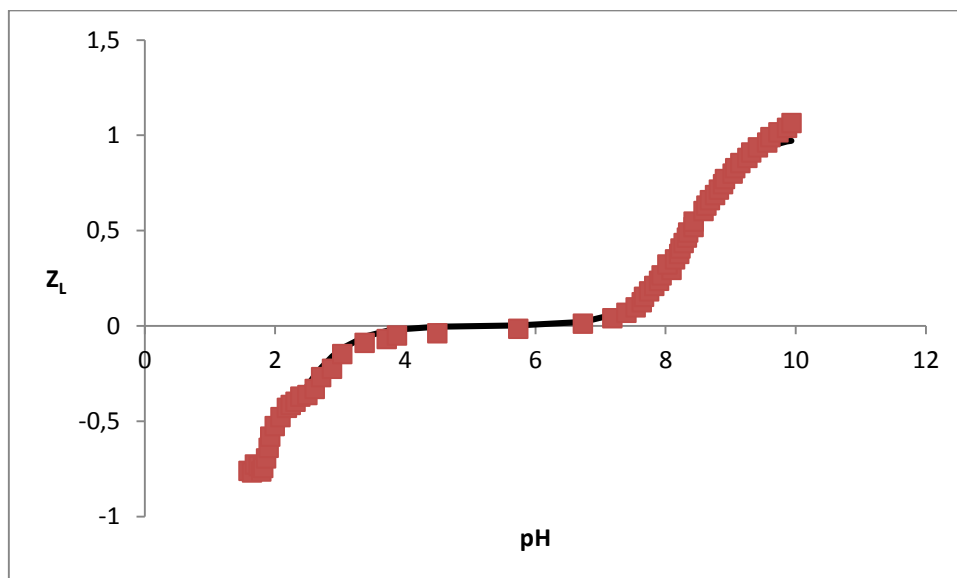


Figura 15. Gráfica de $Z_L(\text{pH})$, obtenida para el sistema H^+ -asparagina en NaCl 1,0M a 25°C .

La **figura 15**, muestra valores de Z_L negativos a $\text{pH} \leq 3$, lo que indica la presencia de la especie protonada H_2L^+ . En el intervalo $3 \leq \text{pH} \leq 7$ se observan valores de $Z_L = 0$, lo que corresponde a la especie zwitteriónica HL . A $\text{pH} > 7$, la especie HL pierde un protón para formar el ion L^- .

Empleando los valores de la **tabla 19**, fue construido el diagrama de distribución de especies para este sistema, **figura 16**. Se puede observar que a $\text{pH} \leq 2$ predomina la especie H_2L^+ , la especie HL es mayoritaria en el intervalo $2,2 \leq \text{pH} \leq 8,5$, y finalmente a $\text{pH} \geq 8,5$ predomina la especie L^- . Las intersecciones entre las curvas representan los valores de pK_a dados en la **tabla 19**.

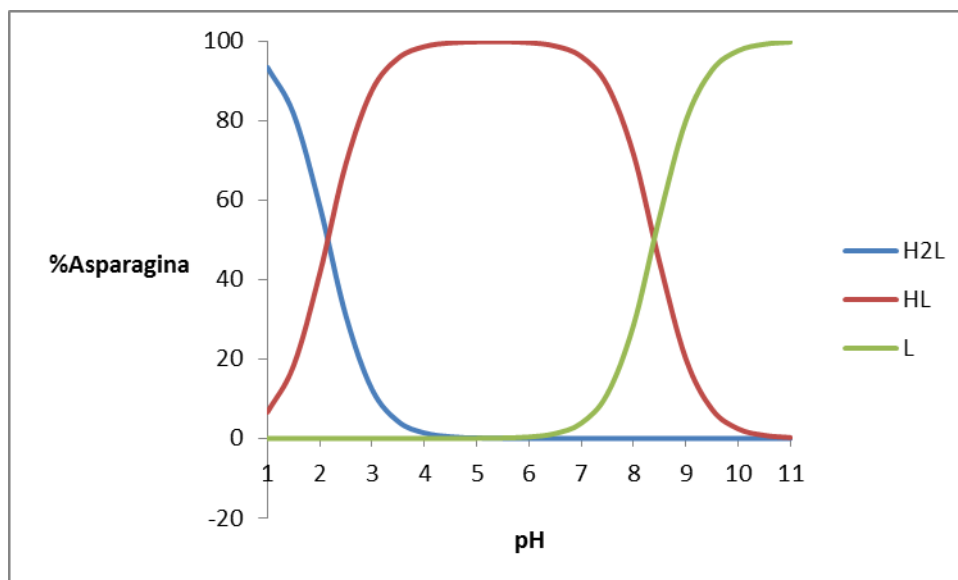


Figura 16. Diagrama de distribución para el sistema H^+ -asparagina en NaCl 1,0M a 25°C.

En la **tabla 20** se muestra a modo comparativo los valores de pK_a reportados en la bibliografía para el sistema H^+ -asparagina, y los obtenidos en este trabajo, en las mismas condiciones.

Tabla 20. Valores comparativos de pK_a reportados en la literatura y los obtenidos en éste trabajo, para el sistema H^+ -asparagina en NaCl 1,0M y 25°C.

pK_{a1}	pK_{a2}	Referencia
2,24	8,80	[56]
2,15(3)	8,40(3)	Este trabajo

Se observa que los valores obtenidos son ligeramente menores a los reportados en la literatura, las diferencias pueden ser atribuidas a errores experimentales.

5.2.4. Sistema H^+ –glutamina, HL

En la **tabla 21**, se muestran los resultados obtenidos de las constantes de acidez para el sistema H^+ –glutamina, HL, en términos de $\log\beta_{\text{p0r}}$ y pK_a .

Tabla 21. Constantes de acidez en términos de $\log\beta_{\text{p0r}}$ y pK_a del sistema H^+ – glutamina en NaCl 1,0M a 25 °C.

Equilibrio	$\log\beta_{\text{p0r}}$	pK_a
$\text{HL} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{L}^+$	2,09(4)	2,09(4)
$\text{HL} \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}^+$	-8,36(3)	8,36(3)
Dispersión $\sigma(\text{Z}_\text{L})$	0,038	

En la **figura 17**, se muestran los datos de $\text{Z}_\text{L}(\text{pH})$, se observa un buen ajuste entre los datos experimentales (puntos) y la curva de trazo continuo el modelo de especies propuesto, dado en la **tabla 21**.

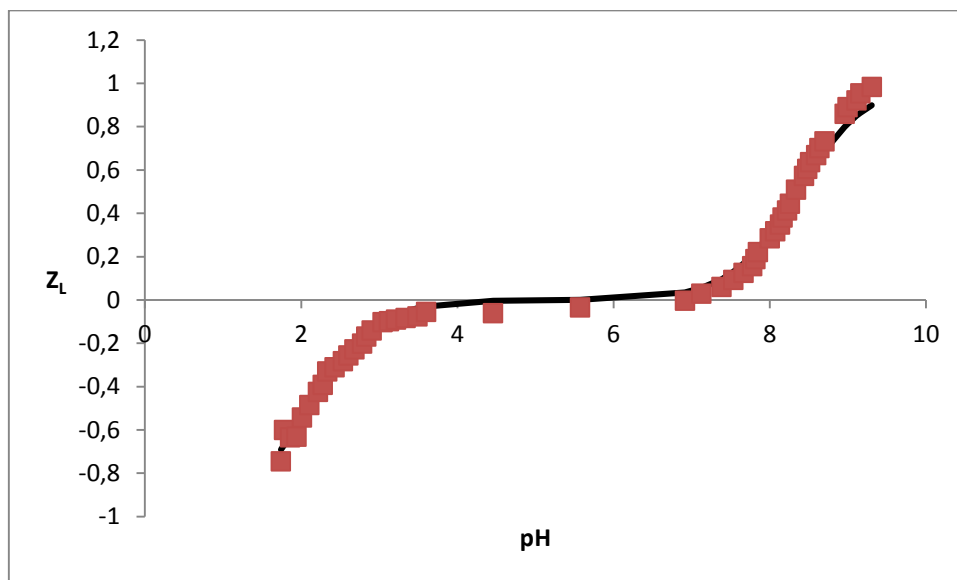


Figura 17. Gráfica de Z_L en función del pH, obtenida para el sistema H^+ –glutamina en NaCl 1,0M a 25°C.

Similarmente a los casos anteriores la **figura 17**, muestra valores de $Z_L(\text{pH})$, los valores negativos de esta función indica la presencia de la especie protonada H_2L^+ a $\text{pH} \leq 3$. El zwitterion HL está presente en el intervalo $3 \leq \text{pH} \leq 8$ y $Z_L = 0$; ésta especie HL pierde un protón para formar el ion L^- a $\text{pH} \geq 8$.

Empleando los valores de la **tabla 21**, fue construido el diagrama de distribución de especies para este sistema, **figura 18**. Se observa que a $\text{pH} \leq 2,2$ predomina la especie H_2L^+ , la especie HL es mayoritaria en el intervalo $2,2 \leq \text{pH} \leq 8,5$, y finalmente a $\text{pH} \geq 8,5$ predomina la especie L^- .

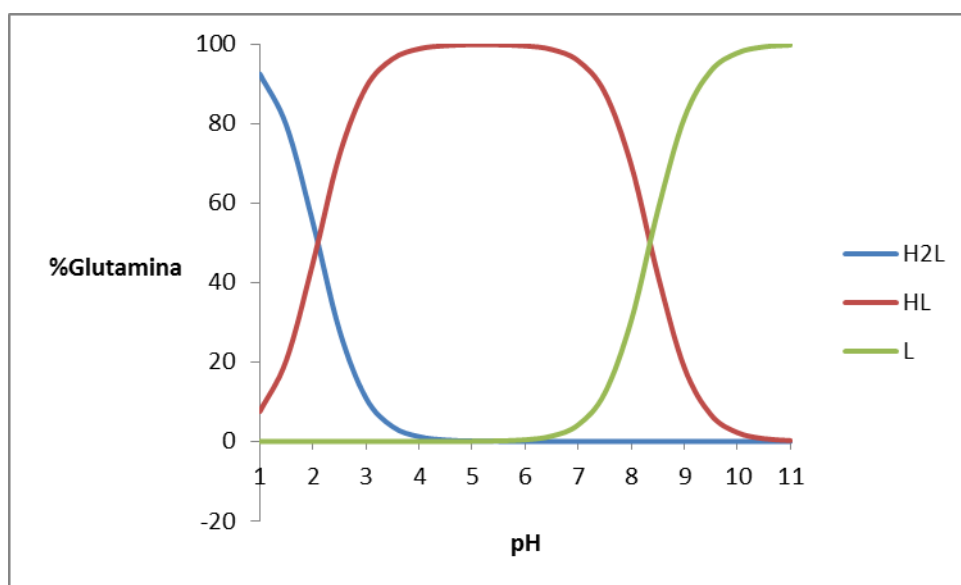


Figura 18. Diagrama de distribución para el sistema H^+ –glutamina en NaCl 1,0M a 25°C.

5.2.5. Sistema H^+ –triptófano, HL

En la **tabla 22**, se muestran los resultados obtenidos de las constantes de acidez para el sistema H^+ –triptófano, HL, en términos de $\log\beta_{\text{p0r}}$ y $\text{p}K_a$.

Tabla 22. Constantes de acidez en términos de $\log\beta_{p0r}$ y pK_a del sistema H^+ –triptófano en NaCl 1,0M a 25 °C.

Equilibrio	$\log\beta_{p0r}$	pK_a
$HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	2,46(5)	2,46(5)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	-9,01(3)	9,01(3)
Dispersión $\sigma(Z_L)$	0,037	

En la **figura 19**, se muestran los datos de $Z_L(pH)$, los puntos son los datos experimentales y la curva de trazo continuo fue calculada a partir de los datos de la **tabla 22**. Se observa un excelente ajuste del modelo propuesto, acorde con el valor de $\sigma(Z_L)$ obtenido.

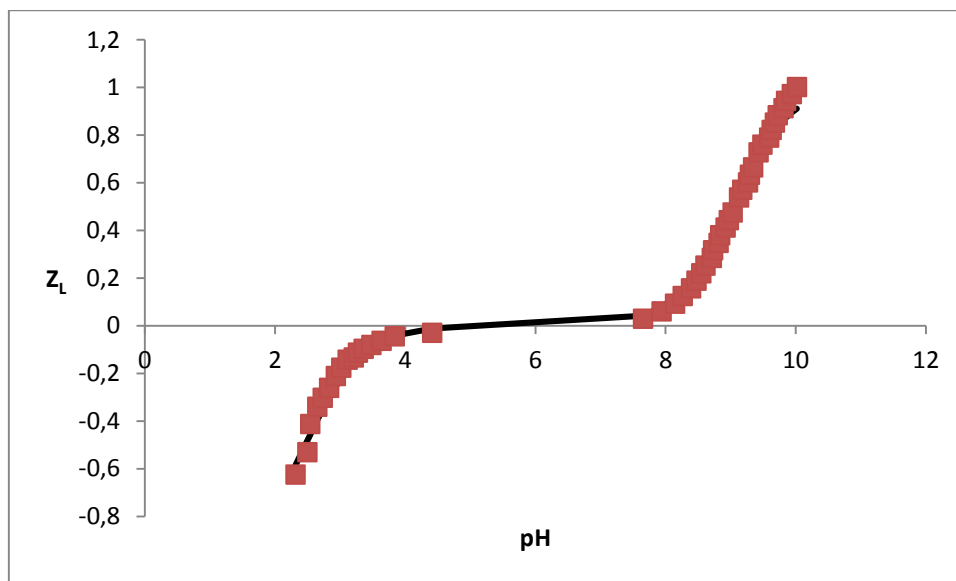


Figura 19. Gráfica de Z_L en función del pH, obtenida para el sistema H^+ –triptófano en NaCl 1,0M a 25°C.

La anterior, muestra los datos de $Z_L(\text{pH})$, a $\text{pH} \leq 3$ Z_L tiende a -1 indicando la presencia de la especie protonada H_2L^+ . En el intervalo $3 \leq \text{pH} \leq 8$ se observan valores de $Z_L = 0$, lo que muestra que la especie protonada pierde un protón para formar la especie zwitteriónica HL. A $\text{pH} \geq 8$, la especie HL pierde un protón para formar el ion L^- .

Empleando los valores de la **tabla 22**, fue construido el diagrama de distribución de especies para este sistema, **figura 20**. Se puede observar que a $\text{pH} \leq 2,5$ la especie H_2L^+ es la más abundante, en el intervalo $2,5 \leq \text{pH} \leq 9,1$ la especie HL es mayoritaria, y finalmente a $\text{pH} \geq 9,1$ predomina la especie L^- . Los puntos de corte entre las curvas representan los valores de pK_a dados en la **tabla 22**.

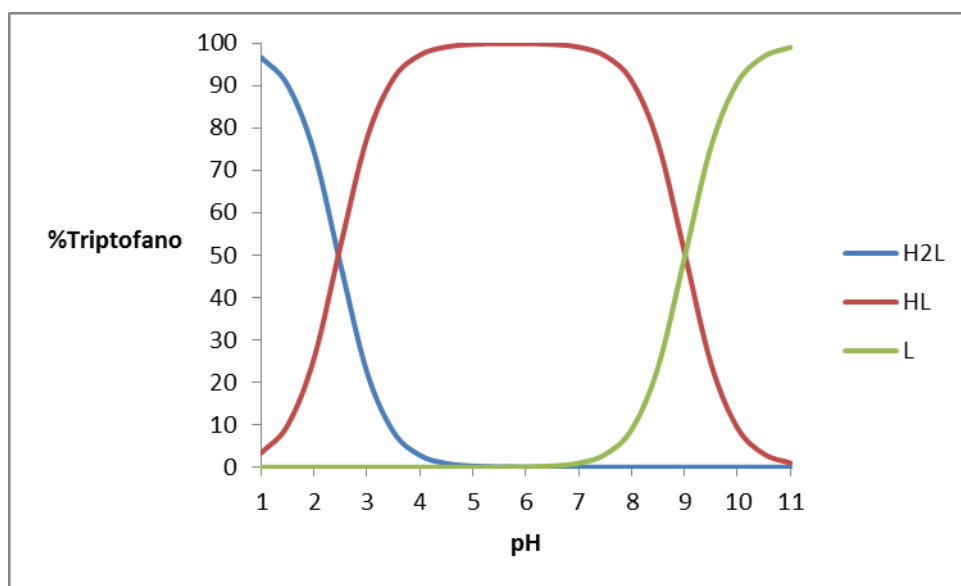


Figura 20. Diagrama de distribución para el sistema H^+ –triptófano en NaCl 1,0M a 25°C.

5.3. Sistemas H^+ –Ni(II)–ácido picolínico–aminoácido

Los datos obtenidos para el estudio de los sistemas H^+ –Ni(II)–ácido picolínico–aminoácido, fueron analizados mediante el programa computacional de mínimos

cuadrados LETAGROP ^[103], minimizando la función $Z_B(\text{pH})$, donde Z_B representa el número promedio de moles de protones disociados por mol de metal. Fueron empleadas varias relaciones Ni: ácido picolínico: aminoácido, $R = 1:1:1; 1:2:1; 1:1:2$.

5.3.1. Sistema $\text{H}^+ - \text{Ni(II)} - \text{ácido picolínico (HPic)} - \text{arginina (HL)}$

En la **tabla 23** se muestra el modelo que mejor ajustó los datos experimentales.

Tabla 23. Constantes de formación de los complejos formados del sistema $\text{H}^+ - \text{Ni(II)} - \text{ácido picolínico (HPic)} - \text{arginina (HL)}$, en NaCl 1,0M a 25°C.

Equilibrios	$\log \beta_{\text{pqrs}}$
$\text{Ni}^{2+} + \text{HPic} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{Ni(Pic)HL}^+ + \text{H}^+$	10,14(6)
$\text{Ni}^{2+} + \text{HPic} + \text{HL} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni(Pic)HL(OH)}^- + 2\text{H}^+$	2,3(1)
$\text{Ni}^{2+} + \text{HPic} + \text{HL} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni(Pic)HL(OH)}_2^{2-} + 3\text{H}^+$	-8,0 max -7,6
$\text{Ni}^{2+} + \text{HPic} + 2\text{HL} \rightleftharpoons \text{Ni(Pic)(HL)}_2^+ + \text{H}^+$	14,8(1)
Dispersión $\sigma(Z_B)$	0,093

En la **figura 21**, se muestra el gráfico de la función $Z_B(\text{pH})$, para diferentes relaciones R . Sólo fueron presentadas dos relaciones, la 1:1:1 y la 1:1:2, la relación 1:2:1 presento mucho error. La línea de trazo continuo corresponde al modelo y los puntos corresponden a los datos experimentales; puede observarse un buen ajuste entre el modelo teórico propuesto, **tabla 23**, y los datos experimentales. Por otra parte, se observa que las curvas se separan a lo largo de todo el intervalo de pH empleado en el estudio de este sistema, esta separación se atribuye a la gran cantidad de protones asociados a la formación de las especies ternarias, ligando libre y complejos binarios que compiten con éstas.

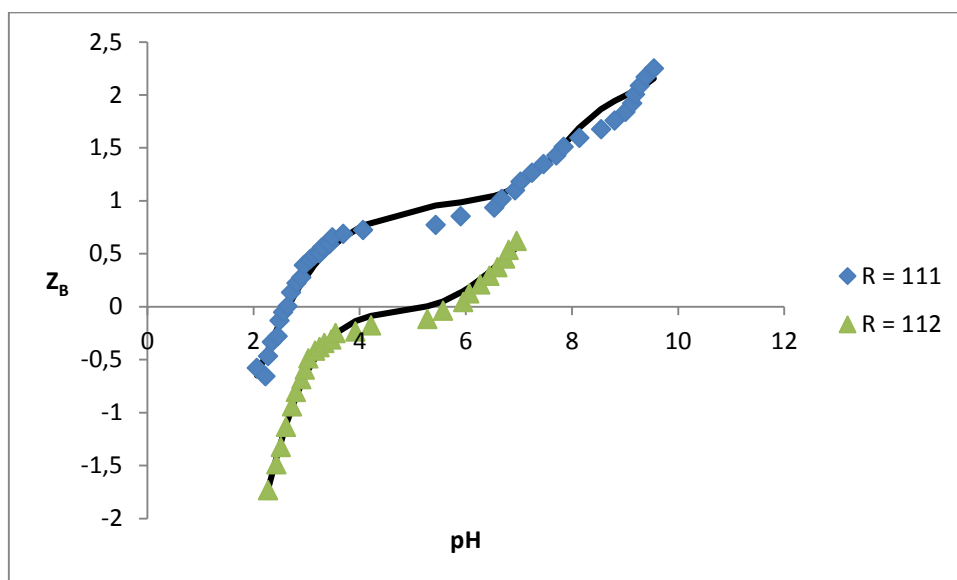


Figura 21. Gráfica de Z_B en función del pH del sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido picolínico} - \text{arginina}$, para las diferentes relaciones R , en NaCl 1,0M a 25°C.

A partir de los datos que aparecen en la **tabla 23**, fueron contruidos los diagramas de distribución de especies para cada una de las relaciones R utilizadas, **figura 22**.

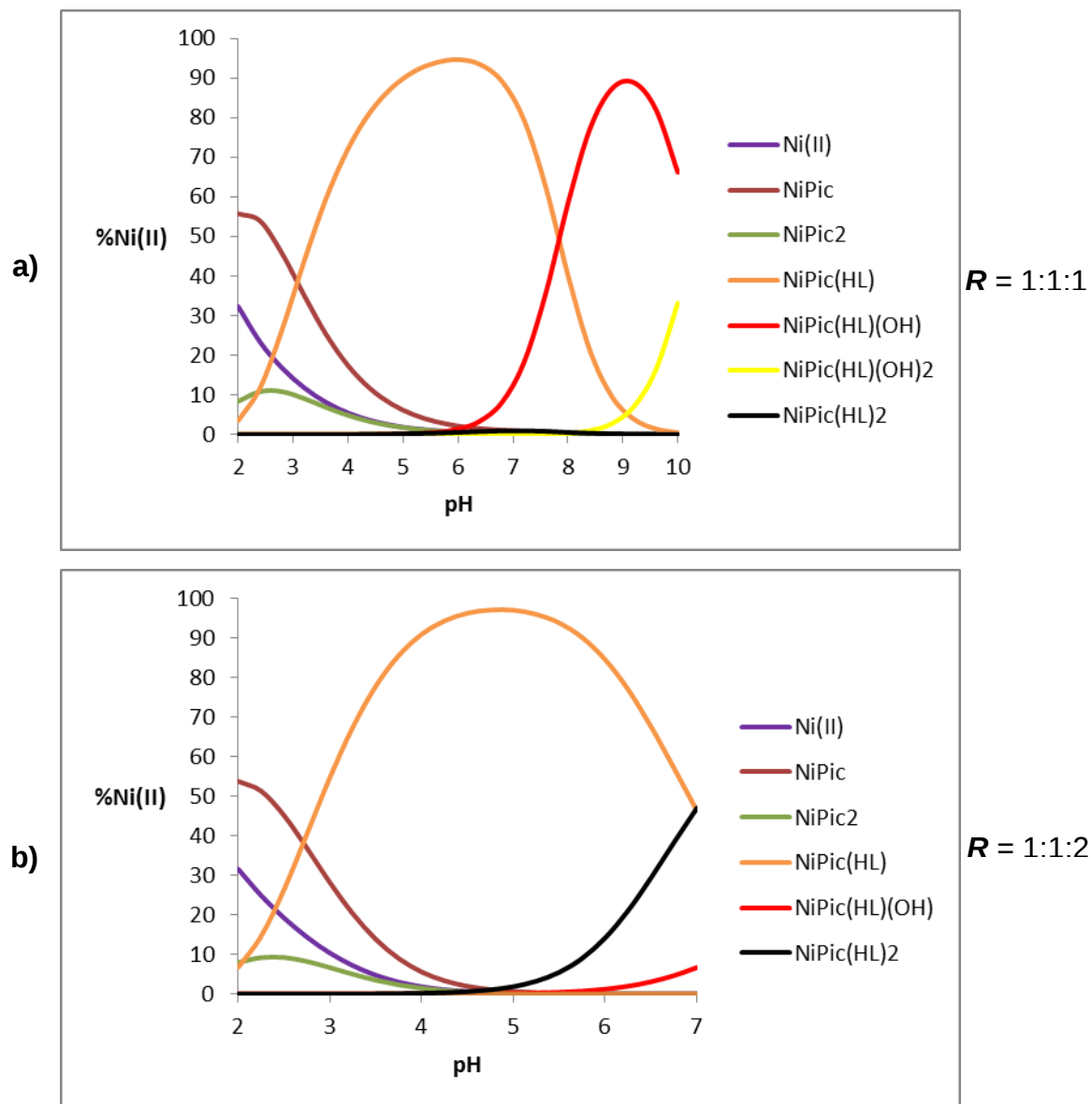


Figura 22. Diagramas de distribución de especies del sistema H^+ –Ni(II)–ácido picolínico (HPic)–arginina (HL) para las relaciones **R** (a) 1:1:1 y b) 1:1:2, en NaCl 1,0M a 25°C. Las cargas de los complejos son omitidas por brevedad.

En los diagramas anteriores se observa la presencia de las especies binarias $[NiPic]^+$, $Ni(Pic)_2$ a pH ácidos; en ambas relaciones **R** empleadas y las proporciones de las mismas no cambian.

El complejo ternario $[\text{Ni}(\text{Pic})\text{HL}]^+$ es el mayoritario en el intervalo de $3,2 \leq \text{pH} \leq 8$, y no modifica su proporción al variar la relación R . La especie $[\text{Ni}(\text{Pic})(\text{HL})_2]^+$ se encuentra casi en cantidades despreciables para $R = 1:1:1$, sin embargo al aumentar la cantidad de arginina, es decir al pasar a $R = 1:1:2$, aumenta considerablemente su proporción. Para el caso de la hidroxoespecie $[\text{Ni}(\text{Pic})\text{HL}(\text{OH})]^-$ que es abundante a $\text{pH} \geq 8$ y $R = 1:1:1$, al aumentar la relación $R = 1:1:2$ su proporción es muy baja. Finalmente el hidroxocomplejo $[\text{Ni}(\text{Pic})\text{HL}(\text{OH})_2]^{2-}$ está presente en baja proporción a $\text{pH} \geq 8$ para $R = 1:1:1$, al aumentar la relación, se encuentra en cantidades despreciables.

5.3.2. Sistema H^+ –Ni(II)– ácido picolínico (HPic)–asparagina (HL)

En la **tabla 24** se muestra el modelo que mejor ajustó los datos experimentales.

Tabla 24. Constantes de formación de los complejos formados del sistema H^+ –ácido picolínico (HPic)– Ni(II)–asparagina (H_2L) en NaCl 1,0M a 25°C .

Equilibrios	$\log\beta_{\text{pqrs}}$
$\text{Ni}^{2+} + \text{HPic} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{Pic})\text{HL}^+ + \text{H}^+$	4,46(7)
$\text{Ni}^{2+} + \text{HPic} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{Pic})\text{L} + 2\text{H}^+$	-1,28(5)
$\text{Ni}^{2+} + \text{HPic} + \text{HL} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{Pic})\text{L}(\text{OH})^- + 3\text{H}^+$	-11,1(4)
$\text{Ni}^{2+} + \text{HPic} + \text{HL} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{Pic})\text{L}(\text{OH})_2^{2-} + 4\text{H}^+$	-20,11(9)
$\text{Ni}^{2+} + \text{HPic} + 2\text{HL} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{Pic})\text{L}_2^+ + 3\text{H}^+$	-6,00(8)
Dispersión $\sigma(\text{Z}_\text{B})$	0,059

En la **figura 23**, se muestra el gráfico de $\text{Z}_\text{B}(\text{pH})$, para diferentes relaciones R . La línea de trazo continuo corresponde al modelo y los puntos corresponden a los datos experimentales; puede observarse un buen ajuste entre el modelo teórico propuesto,

tabla 24, y los datos experimentales. En este caso se observan todas las curvas para las relaciones $R = 1:1:1$, $1:2:1$ y $1:1:2$. Las curvas de las relaciones $R = 1:1:1$ y $1:1:2$ tienden a superponerse hasta pH cercanos a 7 y luego se separan, puede asumirse que la formación de los complejos se hace independiente de la cantidad de ligando secundario (aminoácido). Se observa además que a partir de pH = 7 la curva de la relación $R = 1:1:2$ se superpone con la curva donde está presente una mayor cantidad de ligando principal (ácido picolínico) relación $R = 1:2:1$.

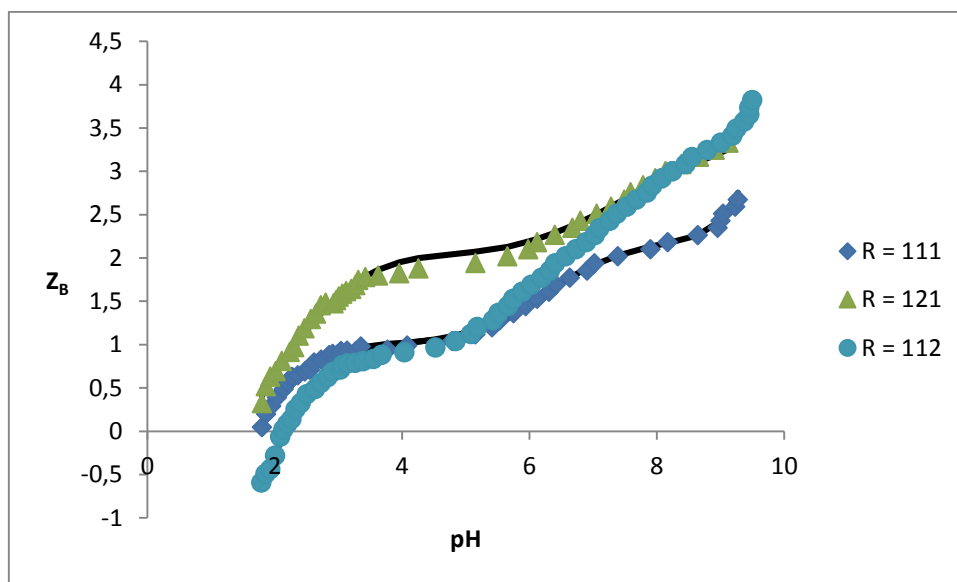


Figura 23. Gráfica de Z_B en función del pH del sistema $H^+-Ni(II)$ -ácido picolínico-asparagina, para las diferentes relaciones R , en NaCl 1,0M a 25°C.

A partir de los datos que aparecen en la **tabla 24**, fueron construidos los diagramas de distribución de especies para cada una de las relaciones R utilizadas, **figura 24**.

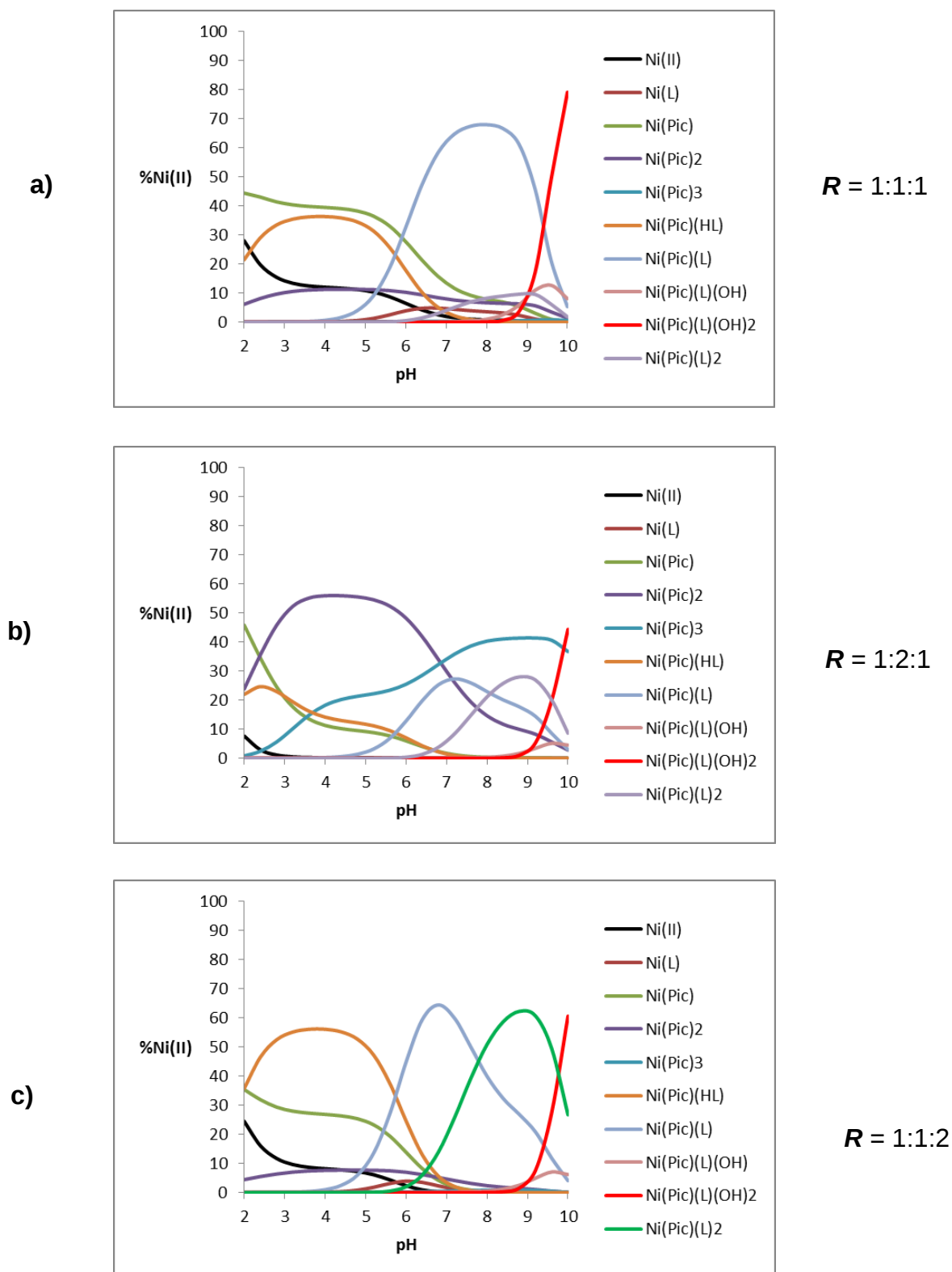


Figura 24. Diagramas de distribución de especies del sistema H^+ –Ni(II)–ácido picolínico (HPic)–asparagina (HL) para las diversas relaciones R (a) 1:1:1, b) 1:2:1 y c) 1:1:2, en NaCl 1,0M a 25°C.

En la **figura 24**, se observa la presencia de los tres complejos binarios $[\text{Ni}(\text{Pic})]^+$, $\text{Ni}(\text{Pic})_2$ y el $[\text{Ni}(\text{Pic})_3]^-$. Las especies $[\text{Ni}(\text{Pic})]^+$, $\text{Ni}(\text{Pic})_2$ disminuyen ligeramente su cantidad al pasar de $R = 1:1:1$ a $R = 1:1:2$, el complejo $[\text{Ni}(\text{Pic})_3]^-$ solo se observa en una cantidad considerable en la relación $R = 1:2:1$. El complejo ternario ácido $[\text{Ni}(\text{Pic})\text{HL}]^+$ aumenta su proporción al pasar de $R = 1:1:1$ a $R = 1:1:2$, y disminuye su cantidad en la relación $R = 1:2:1$. La especie neutra $\text{Ni}(\text{Pic})\text{L}$ aumenta su proporción al pasar de $R = 1:1:1$ a las otras relaciones. La hidroxoespecie $[\text{Ni}(\text{Pic})\text{L}(\text{OH})]^-$ está presente en muy bajas cantidades independientemente de la relación empleada. La dihidroxoespecie $[\text{Ni}(\text{Pic})\text{L}(\text{OH})_2]^{2-}$ disminuye ligeramente su cantidad al pasar de $R = 1:1:1$ a $R = 1:1:2$ y no es muy abundante para la relación $R = 1:2:1$. Finalmente el complejo $[\text{Ni}(\text{Pic})\text{L}_2]^-$ está presente en una cantidad no muy grande en las relaciones $R = 1:1:1$ a $R = 1:2:1$ y en cantidades casi despreciables en la relación $R = 1:1:2$.

5.3.3. Sistema H^+ –Ni(II)– ácido picolínico (HPic)–glutamina (H_2L)

En la **tabla 25** se muestra el modelo que mejor ajustó los datos experimentales.

Tabla 25. Constantes de formación de los complejos formados del sistema H^+ –ácido picolínico (HPic)– Ni(II)–glutamina (HL) en NaCl 1,0M a 25°C.

Equilibrios	$\log\beta_{\text{pqrs}}$
$\text{Ni}^{2+} + \text{HPic} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{Pic})\text{HL}^+ + \text{H}^+$	4,5(1)
$\text{Ni}^{2+} + \text{HPic} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{Pic})\text{L} + 2\text{H}^+$	-1,63(7)
$\text{Ni}^{2+} + \text{HPic} + \text{HL} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{Pic})\text{L}(\text{OH})^- + 3\text{H}^+$	-11,4 max -11,1
$\text{Ni}^{2+} + \text{HPic} + \text{HL} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{Pic})\text{L}(\text{OH})_2^{2-} + 4\text{H}^+$	-20,58(6)
$\text{Ni}^{2+} + \text{HPic} + 2\text{HL} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{Pic})\text{L}_2^- + 3\text{H}^+$	-6,8(1)
Dispersión $\sigma(\text{Z}_\text{B})$	0,070

En la **figura 25**, se muestra el gráfico de los datos de $Z_B(\text{pH})$, para la diferentes relaciones R empleadas.

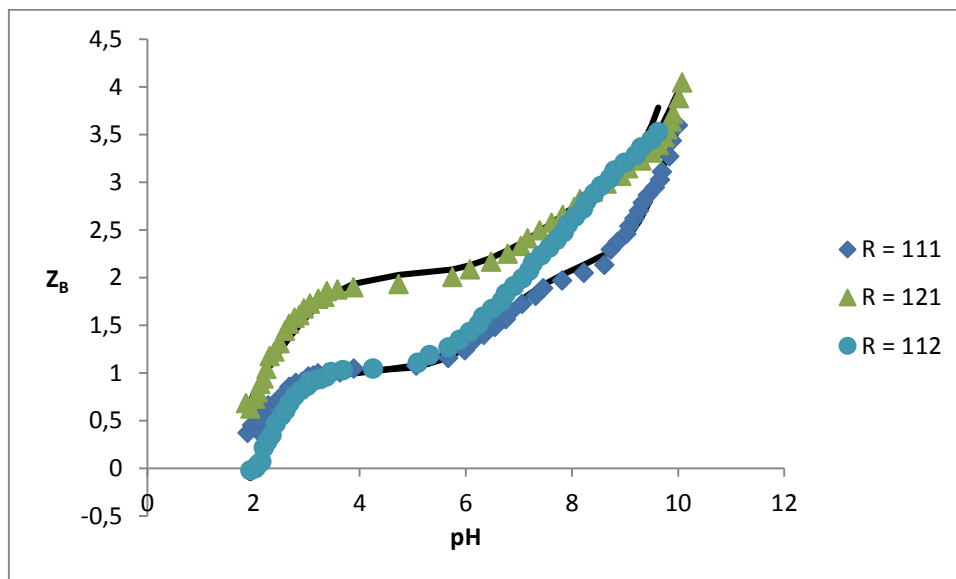


Figura 25. Gráfica de Z_B en función del pH del sistema $\text{H}^+ - \text{Ni}(\text{II})$ –ácido picolínico–glutamina, para las diferentes relaciones R , en NaCl 1,0M a 25°C.

La línea de trazo continuo corresponde al modelo y los puntos corresponden a los datos experimentales; puede observarse un buen ajuste entre el modelo teórico propuesto, **tabla 25**, y los datos experimentales. Para $R = 1:1:1$ y $1:1:2$, se observa un comportamiento similar al del sistema $\text{H}^+ - \text{Ni}(\text{II})$ –ácido picolínico–asparagina. Las curvas de las relaciones $R = 1:1:1$ y $1:1:2$ tienden a superponerse hasta pH cercanos a 7 y luego se separan, puede asumirse que la formación de los complejos se hace independiente de la cantidad de glutamina. Se observa además que a partir de $\text{pH} \sim 8$ la curva de la relación $R = 1:1:2$ se superpone con la curva donde está presente una mayor cantidad de ligando principal (ácido picolínico) relación $R = 1:2:1$.

A partir de los datos que aparecen en la **tabla 25**, fueron construidos los diagramas de distribución de especies para cada una de las relaciones R utilizadas, **figura 26**.

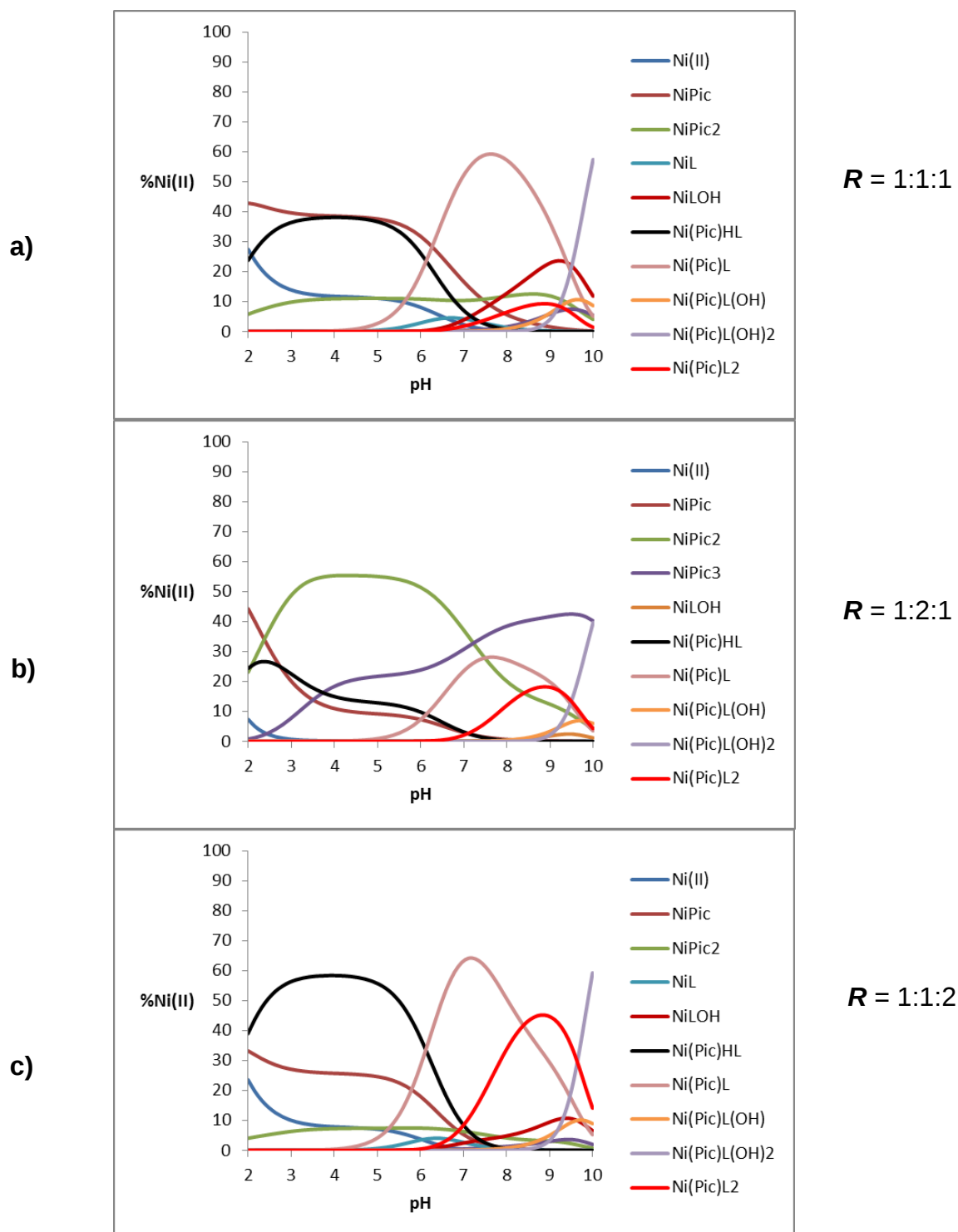


Figura 26. Diagramas de distribución de especies del sistema H^+ –Ni(II)–ácido picolínico (HPic)–glutamina (HL) R (a) 1:1:1, b) 1:2:1 y c) 1:1:2, en NaCl 1,0M a 25°C.

En la **figura 26**, se observa la presencia de cuatro complejos binarios $[\text{Ni}(\text{Pic})]^+$, $\text{Ni}(\text{Pic})_2$, el $[\text{NiL}]^+$ y $\text{Ni}(\text{OH})\text{L}$ que compiten con la formación de los complejos ternarios. El $[\text{Ni}(\text{Pic})]^+$, disminuye ligeramente su proporción al variar R . El $\text{Ni}(\text{Pic})_2$, disminuye su cantidad al pasar de $R = 1:1:1$ a $R = 1:1:2$, pero aumenta para $R = 1:2:1$. La especie $[\text{NiL}]^+$ aumenta su cantidad al pasar de $R = 1:1:1$ a $R = 1:1:2$ y la disminuye para $R = 1:1:2$. Para el caso del complejo $\text{Ni}(\text{OH})\text{L}$ su cantidad aumenta al pasar de $R = 1:1:1$ a $R = 1:1:2$ y también para la relación $R = 1:2:1$.

Los complejos $[\text{Ni}(\text{Pic})\text{HL}]^+$ y $\text{Ni}(\text{Pic})\text{L}$ aumentan su concentración al pasar de $R = 1:1:1$ a $R = 1:1:2$, pero disminuye ligeramente su proporción en la relación $R = 1:2:1$. Las hidroxoespecies $[\text{Ni}(\text{Pic})\text{L}(\text{OH})]^-$ y $[\text{Ni}(\text{Pic})\text{L}(\text{OH})_2]^{2-}$ mantienen aproximadamente su proporción en todas las relaciones R empleadas. Finalmente la especie $[\text{Ni}(\text{Pic})\text{L}_2]^-$ aumenta su cantidad al pasar de $R = 1:1:1$ a $R = 1:1:2$ y también para la relación $R = 1:2:1$.

En la **figura 26**, se puede observar además los intervalos de pH donde predominan los diferentes complejos binarios y ternarios.

5.3.4. Sistema $\text{H}^+ - \text{Ni}(\text{II}) - \text{ácido picolínico (HPic)} - \text{triptófano (HL)}$

En la **tabla 26** se muestra el modelo que mejor ajustó los datos experimentales.

Tabla 26. Constantes de formación de los complejos formados del sistema H^+ –ácido picolínico (HPic)– Ni(II)–triptófano (H_2L) en NaCl 1,0M a 25°C.

Equilibrios	$\log\beta_{pqrs}$
$Ni^{2+} + HPic + HL \rightleftharpoons Ni(Pic)HL^+ + H^+$	4,95(6)
$Ni^{2+} + HPic + HL \rightleftharpoons Ni(Pic)L + 2H^+$	-1,41(7)
$Ni^{2+} + HPic + HL + H_2O \rightleftharpoons Ni(Pic)L(OH)^- + 3H^+$	-11,4(3)
$Ni^{2+} + HPic + HL + 2H_2O \rightleftharpoons Ni(Pic)L(OH)_2^{2-} + 4H^+$	-21,24(6)
$Ni^{2+} + HPic + 2HL \rightleftharpoons Ni(Pic)L_2^- + 3H^+$	-6,45(8)
Dispersión $\sigma(Z_B)$	0,061

En la **figura 27**, se muestra el gráfico de $Z_B(pH)$, para diferentes relaciones **R**. La línea de trazo continuo corresponde al modelo y los puntos corresponden a los datos experimentales; puede observarse un buen ajuste entre el modelo teórico propuesto, **tabla 26**, y los datos experimentales.

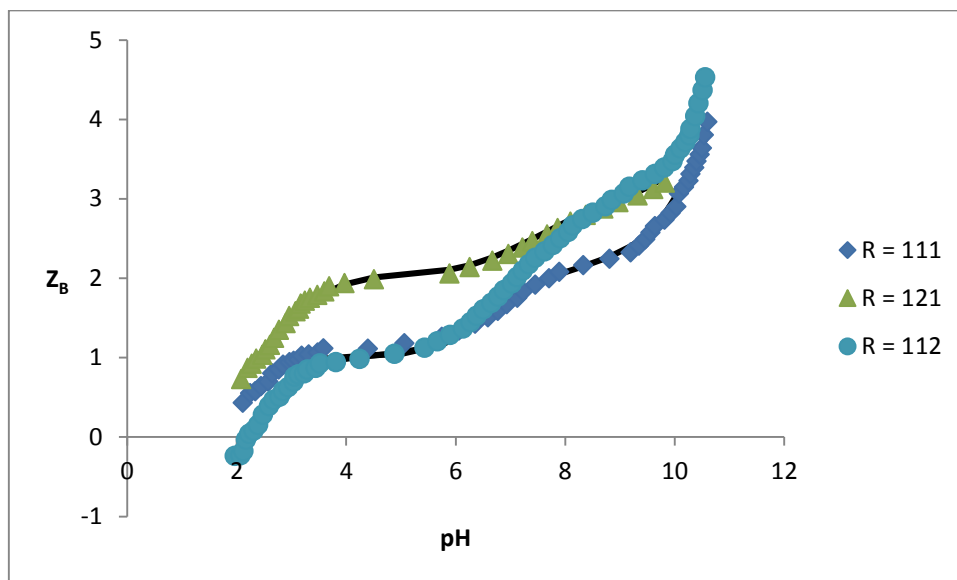


Figura 27. Gráfica de Z_B en función del pH del sistema $H^+Ni(II)$ -ácido picolínico-triptófano, para las diferentes relaciones R , en NaCl 1,0M a 25°C.

Como se puede observar en la figura anterior el comportamiento es idéntico al de los sistemas $H^+Ni(II)$ -ácido picolínico-asparagina y $H^+Ni(II)$ -ácido picolínico-glutamina. Las curvas de las relaciones $R = 1:1:1$ y $1:1:2$ tienden a superponerse hasta pH cercanos a 8 y luego se separan, se observa además que a partir de pH ~ 8 la curva de la relación $R = 1:1:2$ se superpone con la curva donde está presente una mayor cantidad de ligando principal (ácido picolínico) relación $R = 1:2:1$.

A partir de los datos que aparecen en la **tabla 26**, fueron construidos los diagramas de distribución de especies para cada una de las relaciones R utilizadas, **figura 28**.

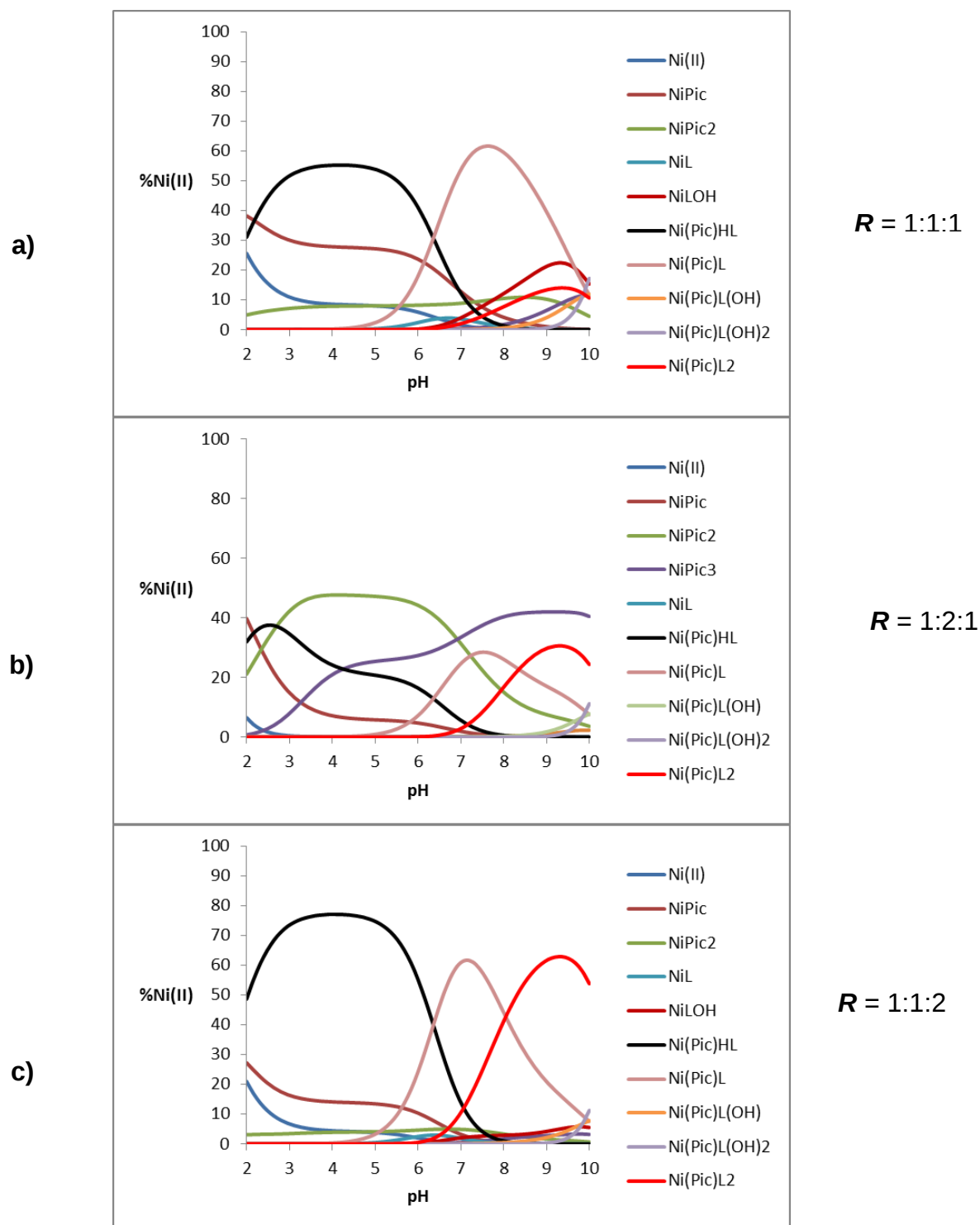


Figura 28. Diagramas de distribución de especies del sistema H^+ –Ni(II)–ácido picolínico (HPic)–triptófano (HL) para R (a) 1:1:1, b) 1:2:1 y c) 1:1:2, en NaCl 1,0M a 25°C.

En la **figura 28**, se observa la presencia de cuatro complejos binarios $[\text{Ni}(\text{Pic})]^+$, $\text{Ni}(\text{Pic})_2$, el $[\text{NiL}]^+$ y $\text{Ni}(\text{OH})\text{L}$ similar al sistema anterior. El $[\text{Ni}(\text{Pic})]^+$, disminuye ligeramente su proporción al variar R . El $\text{Ni}(\text{Pic})_2$, disminuye su cantidad al pasar de $R = 1:1:1$ a $R = 1:1:2$, pero aumenta para $R = 1:2:1$. La especie $[\text{NiL}]^+$ mantiene su cantidad al pasar de $R = 1:1:1$ a $R = 1:1:2$ y la disminuye en forma casi despreciable para $R = 1:1:2$. Para el caso del complejo $\text{Ni}(\text{OH})\text{L}$ su cantidad disminuye marcadamente al pasar de $R = 1:1:1$ a $R = 1:1:2$ y también para la relación $R = 1:2:1$.

Los complejos $[\text{Ni}(\text{Pic})\text{HL}]^+$ y $\text{Ni}(\text{Pic})\text{L}$ aumentan su concentración al pasar de $R = 1:1:1$ a $R = 1:1:2$, pero disminuye su proporción en la relación $R = 1:2:1$. Las hidroxoespecies $[\text{Ni}(\text{Pic})\text{L}(\text{OH})]^-$ y $[\text{Ni}(\text{Pic})\text{L}(\text{OH})_2]^{2-}$ disminuyen su proporción en todas las relaciones R empleadas. Finalmente la especie $[\text{Ni}(\text{Pic})\text{L}_2]^-$ aumenta su cantidad al pasar de $R = 1:1:1$ a $R = 1:1:2$ y también para la relación $R = 1:2:1$.

La **tabla 27** muestra a modo comparativo la especiación y constantes de formación de todos los sistemas estudiados.

Tabla 27. Tabla comparativa de los complejos ternarios formados en los sistemas H^+ –ácido picolínico (HPic) –aminoácido en NaCl 1,0M a 25°C.

Complejos	$\log \beta_{pqrs}$ Ni–HPic– arginina	$\log \beta_{pqrs}$ Ni–HPic– asparagina	$\log \beta_{pqrs}$ Ni–HPic– glutamina	$\log \beta_{pqrs}$ Ni–HPic– triptófano
Ni(Pic)L	-	-1,28(5)	-1,63(7)	-1,41(7)
[Ni(Pic)HL] ⁺	10,14(6)	4,46(7)	4,5(1)	4,95(6)
[Ni(Pic)L(OH)] ⁻	-	-11,1(4)	-11,4 max - 11,1	-11,4(3)
[Ni(Pic)HL(OH)] ⁻	2,3(1)	-	-	-
[Ni(Pic)L(OH) ₂] ²⁻	-	-20,11(9)	-20,58(6)	-21,24(6)
[Ni(Pic)HL(OH) ₂] ²⁻	-8,0 max -7,6	-	-	-
Ni(Pic)L ₂ ⁻	-	-6,00(8)	-6,8(1)	-6,45(8)
Ni(Pic)(HL) ₂ ⁺	14,8(1)	-	-	-
Dispersión $\sigma(Z_B)$	0,093	0,059	0,070	0,061

De la tabla anterior se deduce que el caso de los sistemas H^+ –Ni(II)–asparagina, H^+ –Ni(II)–glutamina y H^+ –Ni(II)–triptófano, la especiación obtenida son similares y las constantes obtenidas para las especies formadas son muy similares.

6. CONCLUSIONES

- ❖ Fueron obtenidas las constantes de acidez en términos de pK_a del ligando principal (ácido picolínico) y de los ligandos secundarios (arginina, asparagina, glutamina y triptófano) mediante medidas de $fem(H)$, en NaCl 1,0M a 25°C. encontrándose los siguientes resultados; ácido picolínico: $pK_{a1}= 0,86$, $pK_{a2}= 5,08$. Arginina: $pK_{a1}= 2,13$, $pK_{a2}= 8,67$, $pK_{a3}= 10,44$. Asparagina: $pK_{a1}= 2,15$, $pK_{a2}=8,40$. Glutamina: $pK_{a1}= 2,09$, $pK_{a2}= 8,36$. Triptófano: $pK_{a1}= 2,46$, $pK_{a2}= 9,01$.
- ❖ Los valores de pK_a de todos los ligandos son similares a los reportados en la bibliografía en las mismas condiciones.
- ❖ Fue obtenida la especiación y las constantes de estabilidad de los complejos formados en el sistema ternario $H^+ - Ni(II) - \text{ácido picolínico} - \text{arginina}$. El modelo que mejor ajustó a los datos experimentales fue: $Ni(Pic)HL^+$ ($\log\beta_{pqrs}= 10,14(6)$), $Ni(Pic)HL(OH)^-$ ($\log\beta_{pqrs}= 2,3(1)$), $Ni(Pic)HL(OH)_2^{2-}$ ($\log\beta_{pqrs}= -8,0 \text{ max } -7,6$) y $Ni(Pic)(HL)_2^+$ ($\log\beta_{pqrs}= 14,8(1)$), empleando medidas de $fem(H)$, en NaCl 1,0M a 25°C.
- ❖ Fue obtenida la especiación y las constantes de estabilidad de los complejos formados en el sistema ternario $H^+ - Ni(II) - \text{ácido picolínico} - \text{asparagina}$. El modelo que mejor ajustó a los datos experimentales fue: $Ni(Pic)HL^+$ ($\log\beta_{pqrs}= 4,46(7)$), $Ni(Pic)L$ ($\log\beta_{pqrs}= -1,28(5)$), $Ni(Pic)L(OH)^-$ ($\log\beta_{pqrs}= -11,1(4)$), $Ni(Pic)L(OH)_2^{2-}$ ($\log\beta_{pqrs}= -20,11(9)$) y $Ni(Pic)L_2^+$ ($\log\beta_{pqrs}= -6,00(8)$), empleando medidas de $fem(H)$, en NaCl 1,0M a 25°C.
- ❖ Fue obtenida la especiación y las constantes de estabilidad de los complejos formados en el sistema ternario $H^+ - Ni(II) - \text{ácido picolínico} - \text{glutamina}$. El modelo que mejor ajustó a los datos experimentales fue: $Ni(Pic)HL^+$ ($\log\beta_{pqrs}= 4,5(1)$), $Ni(Pic)L$ ($\log\beta_{pqrs}= -1,63(7)$), $Ni(Pic)L(OH)^-$ ($\log\beta_{pqrs}= -11,4 \text{ max } -11,1$), $Ni(Pic)L(OH)_2^{2-}$ ($\log\beta_{pqrs}= -20,58(6)$) y $Ni(Pic)L_2^-$ ($\log\beta_{pqrs}= -6,8(1)$), empleando medidas de $fem(H)$, en NaCl 1,0M a 25°C.

- ❖ Fue obtenida la especiación y las constantes de estabilidad de los complejos formados en el sistema ternario $H^+ - Ni(II) - \text{ácido picolínico-triptófano}$. El modelo que mejor ajustó a los datos experimentales fue: $Ni(Pic)HL^+$ ($\log\beta_{pqrs} = 4,95(6)$), $Ni(Pic)L$ ($\log\beta_{pqrs} = -1,41(7)$), $Ni(Pic)L(OH)^-$ ($\log\beta_{pqrs} = -11,4(3)$), $Ni(Pic)L(OH)_2^{2-}$ ($\log\beta_{pqrs} = -21,24(6)$) y $Ni(Pic)L_2^-$ ($\log\beta_{pqrs} = -6,45(8)$), empleando medidas de $fem(H)$, en NaCl 1,0M a 25°C.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] T. Brown, H. LeMay, B. Bursted, J. Burged, *Química. La Ciencia Central*, 9th ed. México: Pearson Educación, 2004.
- [2] E. Mary Weeks, *Historia de los Elementos Químicos*. Barcelona: Imprenta Clarasó, 1949.
- [3] F. Cotton, G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*. México: Limusa, S.A. de C.V., 1999.
- [4] N. V. Sidgwick, *Los Elementos Químicos y sus Compuestos*. Madrid: Aguilar, S. A., 1956.
- [5] J. Emsley. Nature's Building Blocks, (Octubre, 2017). [Online]. <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/ni.htm>
- [6] G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2nd ed. México: Pearson Educación, 2000.
- [7] Y. Linares, "Complejos ternarios de níquel (II) con 8-hidroxiquinolina y los aminoácidos Gly, Pro, α -Ala Y β -Ala," Universidad Simón Bolívar, Caracas, TEG 2016.
- [8] Á. Grenács; D. Sanna; I. Sóvágó, "Copper(II) and nickel(II) binding sites of peptide containing adjacent histidyl residues," J. Inorg. Biochem., p. 151, 87- 93., 2015.
- [9] N. Türkel, "Stability Constants of Mixed Ligand Complexes of Nickel(II) with Adenine and Some Amino Acids," Hindawi Publishing Corporation, Bioinorganic Chemistry and applications., p. 1-9., 2015.
- [10] A. Jayamani, Kang S. Sengottuvelan, Y. Kim, "Studies on nucleic acid/protein interaction, molecular docking and antimicrobial properties of mononuclear nickel(II) complexes of piperazine based Schiff base," Inorg. Chem. Commun., p. 48,147–152., 2014.
- [11] J. Soldevila-Barreda, P. Sadler, "Approaches to the design of catalytic

metallodrugs," *Curr. Opin. Chem. Biol.*, p. 25, 172-183., 2015.

- [12] A. El-Sherif, M. Shoukry, L. Abobakr, "Bivalent transition metal complexes of cetirizine: Spectroscopic, equilibrium studies and biological activity," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 112, p. 290-300, 2013.
- [13] J. Lema, "Estudio de 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," Facultad de Ciencias. UCV, Caracas, TEG 2010.
- [14] D. Perrin, 704. *The hydrolysis of metal ions. Part IV. Nickel(II)*.: J. Chem. Soc., pp. 3644-3648, 1964.
- [15] K. Burkov, L. Lilič y L. Sillén, *Studies on the Hydrolysis of Metal Ions. 54. The Nickel Ion, Ni²⁺, in 3 M (Na)ClO₄ Medium. Acta Chemica, Scandinavica, vol 19, pp. 14-30., 1965.*
- [16] J. A. Bolzan, "An. Asoc. Quim. Argent.," pp. 52, 183, 1964.
- [17] H. Ohtaki, G. Biederman, "Hydrolysis of Nickel(II) Ion in Aqueous 3M Sodium Chloride Medium," *Bull. Chem.Soc.Japan*, vol. 44, nº 7, pp. 1822-1826, 1971., 1971.
- [18] A. Urdaneta, "Estudio de la formación de los complejos ternarios de Níquel(II) -8-Hidroxiquinolina y los aminoácidos Cisteína, Histidina, Ácido Aspártico Y Ácido Glutámico," Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV, Caracas, TEG 2017.
- [19] K. Gayer y A. Garrett, "The Equilibria of Nickel Hydroxide, Ni(OH)₂, in Solutions of Hydrochloric Acid and Sodium Hydroxide at 25°," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 71, nº 9, p. 2973–2975, 1949.
- [20] G. Kolski, N. Kildahl y D. Margerum, *Kinetics of the acid decomposition of the hydroxynickel(II) tetramer, Inorg. Chem.*, vol. 8, nº 6, pp. 1211–1215., 1969.
- [21] T. Kawai, H. Otsuka y H. Ohtaki, "Ionic Equilibria in Mixed Solvents. X. Hydrolysis

of Nickel(II) Ion in Dioxane-Water Mixtures," Bulletin of the Chemical Society of Japan, vol. 46, nº 12, pp. 3753-3756, 1973.

- [22] L. G. Wade, JR., *Química Orgánica*, 5th ed. Madrid: Pearson Educación, S. A., 2004.
- [23] 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)," Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV, Caracas, TEG 2010.
- [24] E. Kiss, K. Petrohan, D. Sanna, E. Garriba, *Polyhedron*, 19, 55., 2000.
- [25] G. Torres, "Estudios de los complejos de vanadio (IV) ácido picolínico por medio de medidas de fuerzas electromotrices (KCl 3,0 M, 25 °C)," Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV, Caracas, TEG 2006.
- [26] V. Lubes, "J. of Solution Chem.," pp. 34, 8, 899, 2005.
- [27] J. Findlow, J. Duffield, D. Williams, "Chem. Speciation Bioavail," pp. 2, 3, 1990.
- [28] M. Centeno, "Especiación de los complejos ternarios de Níquel(II)-Ácido Picolínico con los aminoácidos Ácido Aspártico, Ácido Glutámico, Histidina y Cisteína estudiados mediante medidas de emf(H) en NaCl 1.0 M A 25 °C," Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV, Caracas, TEG 2011.
- [29] Y. Barrera, "Complejo ternarios de Níquel (II) con Ácido Picolínico y aminoácidos Ser, Thr, Met, Phe.," Universidad Simón Bolívar, Proyecto de Grado 2015.
- [30] S. Eberle, W. Robel, "Inorg. & nucl. Chem.," pp. 32, 109, 1970.
- [31] S. Takata, E. Kyuno, R. Tsuchiya, Jpn., 1968, pp. 41, 2416.
- [32] T. Gritman, M. Goedven, G. Choppin, "J. Inorg. Nucl. Chem.," p. 39. 2021, 1977.
- [33] F. Bertín, G. Thomas, Fr., 1968, p. 1255.
- [34] H. Matsui, H. Ohtaki, Jpn. , 1982, pp. 55, 461.
- [35] S. Singh, J. Tandon, "Indian J. Chem.," pp. 13, 1221, 1975.
- [36] K. Jarring, B. Holmberg, "Inorg. Chem.," pp. 27, 1363, 2531, 1988.

- [37] R. Sharff, M. Paris,. Fr., 1968, p. 3184.
- [38] Y. Couturier, C. Pitetfaux,. Fr., 1986, pp. 1, 72.
- [39] L. Lehninger, *Bioquímica., Las Bases Moleculares de la Estructura y Función Celular*, 2nd ed. Barcelona: Omega, S.A., 1980.
- [40] Morrison, Robert,. Colombia: Fondo Educativo Interamericano, 1976, pp. 1160-1165.
- [41] D. Klein,. Madrid, España: Médica Panamericana, 2014, ch. 25, pp. 1183-1187.
- [42] Science Lab.com., Chemicals & Laboratory Equipment. (Octubre, 2017). [Online]. <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927439>
- [43] G. Wu, "Aminoacids: Biochemistry and nutrition, Taylor & Francis Group," pp. 2, 19, 23, 27, 73-74, 351, 2013.
- [44] R. M. J. Palmer D. S. Ashton & S. Moncada, "Vascular endothelial cells synthesize nitric oxide from L-arginine," *Nature*, pp. 333, 664 - 666, 1988.
- [45] A. Wolf, C. Zalpour, G Theilmeier, *Dietary J Am Coll Cardiol.*, 1997, vol. 29.
- [46] A. Contreras, "Estudio de la formación de complejos de molibdeno (VI). Sistema $H^+-Mo(VI)$ -arginina (NaCl 1,0 M/ 25 °C)," Facultad de Ciencias, UCV, Caracas, TEG 2015.
- [47] F. Meza, "Estudio de los complejos de vanadio (IV) y arginina por medio de medidas de fuerzas electromotrices (KCl 3.0 M, 25°C)," Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV, Caracas, TEG 2010.
- [48] Y.M Yu, R.L Sheridan, *Am. J. Clin Nut*, vol. 64, USA, p. 604, 1996.
- [49] S.P. Datta, A.K. Grzybowski, "The Stability Constants of the Silver Complexes of Some Aliphatic Amines and Amino-Acids," p. 1091, 1958.
- [50] B. Noszál, R. Kassai-Tánczos, "Microscopic Acid-Base Equilibria of Arginine," *Talanta*, vol. 38, no. 12, pp. 1439-1444, 1991.
- [51] T. Birch, L. Harris, "A Redetermination of the Titration Dissociation Constants of

Arginine and Histidine with a Demonstration of the Zwitterion Constitution of these Molecules," *Biochem. J.*, vol. 24, issue 2, pp. 564-575, 1930.

- [52] Sigma-aldrich is now Merk., (Octubre, 2017). [Online].
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/a0884?lang=en®ion=VE>
- [53] EcuRed. Conocimiento con todos y para todos., (Octubre, 2017). [Online].
<https://www.ecured.cu/Asparagina>
- [54] PanReac Applichem ITW Reagents (Octubre, 2017). [Online].
https://www.applichem.com/fileadmin/datenblaetter/A3721_es_ES.pdf
- [55] Yaset, Angie, Melanie, Carolina, Johanna. Aminoácidos no esenciales., (Octubre, 2017). [Online].
<http://aminoacidosnoesenciales.blogspot.com/2010/08/asparagina.html>
- [56] E. Botari, M. Festa., "Chem. Speciation Biovail.," pp. 8, 75, 1996.
- [57] V. Brumas, N. Allie, G. Berthon., "J. Inorg. Biochem.," pp. 52, 287, 1993.
- [58] G. Berthon, B. Hacht, M-J. Blais, P. May., "Inorg. Chim. Acta.," pp. 125, 219, 1986.
- [59] Scharlau., (Octubre, 2017). [Online]. <http://www.insumos-labcentral.unlu.edu.ar/sites/www.insumos-labcentral.unlu.edu.ar/files/site/Glutamina-L.pdf>
- [60] News Medical Life Sciences., (Octubre 2017). [Online]. [https://www.news-medical.net/health/Glutamine-Functions-\(Spanish\).aspx](https://www.news-medical.net/health/Glutamine-Functions-(Spanish).aspx)
- [61] Natursan., (Octubre, 2017). [Online]. <https://www.natursan.net/glutamina-aminoacido-no-esencial/>
- [62] T. Kruck, B. Sarkar., "Can. J. Chem.," pp. 51, 3549, 3555, 1973.
- [63] G. Berthon., "Pure & Applied Chem.," pp. 67, 1117., 1995.
- [64] A. Cole, C. Furnival, Z-X Huang, D. Jones, "Inorg. Chem.," pp. Acta, 108, 165., 1985.
- [65] Reactivos Química Meyer., (Octubre, 2017). [Online].

http://www.reactivosmeyer.com.mx/pdf/reactivos/hds_2645.pdf

- [66] A. Serretti, F. Bennedetti, "Progress in Neuro-Psychopharmacology & Biological Psychiatry," p. 1074, 2005.
- [67] L. Pettit, "Pure & Appl.Chem.," pp. 56, 247, 1984.
- [68] N. Vlasova, N. Davidenko, "Zhur. Neorg. Khim.," pp. 27, 2823(1599), 1982.
- [69] A. Osuna., "Estudio de los complejos de vanadio (IV) por medio de medidas de fuerzas electromotrices (25° C, KCl 3,0 M)," Facultad de Ciencias, UCV., 2015.
- [70] M. Khaledi, A. Rodgers, Anal., "Chim. Acta," pp. 239, 121, 1990.
- [71] N. Vlasova, N. Davidenko., "Zhur. Neorg. Khim.," pp. 30, 1738 (E,988), 1985.
- [72] G. Anderegg, "Helv. Chim. Acta," pp. 43, 414, 1960.
- [73] K. Suzuki, M. Yasada, K. Yamasaki, "J. Phys. Chem.," pp. 61, 229, 1957.
- [74] K. Zukim, O. Asuda, K. Amasaki., Japan, Pure Chem. Sect., 1957, pp. 61, 231.
- [75] P. Lumme, "Suomen Kem.," no. B30., p. 176; 182; 194., 1957.
- [76] R. Green, H. Tong, "J. Am. Chem. Soc.," pp. 78, 4896; 79, 5608, 1956.
- [77] F. Holmes, W. Crimmin., "J. Chem. Soc.," p. 1175; 3467, 1955.
- [78] E. Clarke, A. Martell., "J. Inorg. Nucl. Chem.," pp. 32, 911, 1970.
- [79] S. Pelletier, "Thesis, Univ. Paris," 1960.
- [80] A. Albert, "Biochemistry J.," pp. 50, 690, 1952.
- [81] I. Ahmed, O. El-Roudi, A. Boraie, "J. Chem. Eng. Data," pp. 41, 386, 1996.
- [82] E. Bottari, M. Festa, "Ann. Chim. (Rome)," pp. 86, 133, 1996.
- [83] A. Baxter, D. Williams, "J. Chem. Soc., Dalton Trans," p. 1117, 1974.
- [84] R. Graham, D. Williams, "J. Chem. Soc., Dalton Trans," p. 1123, 1974.
- [85] Zhong Shan, Yang Weida, "Chem. J. of Chin. Univ.," p. 29, 1980.
- [86] J. Ritsma, G. Wiegers, F. Jekkinek, "Rec. Trav. Chim.," pp. 84, 1577, 1965.
- [87] N. Li, E. Doody, J. White, "J. Am. Chem. Soc.," pp. 80, 5901, 1958.

- [88] R. Tewari, M. Srivastava, "J. Inorg. Nucl. Chem.," pp. 35, 2441; 3044, 1973.
- [89] D. Williams, "J. Chem. Soc., Dalton Trans," p. 1064, 1973.
- [90] V. Manjula, P. Bhattacharya, "Indian J. Chem.," pp. 294, 400, 1990.
- [91] D. Williams, "J. Chem. Soc. (A)," p. 1550, 1970.
- [92] J. Blackburn, M. Jones, "J. Inorg. Nucl. Chem.," pp. 35, 1605, 1973.
- [93] O. Weber, V. Simeon, "Biochim. Biophys. Acta," pp. 244, 94, 1971.
- [94] G. Reddy, S. Satyanarayana, K. Reddy, "Indian. J. Chem.," pp. 28A, 337, 1989.
- [95] A. Rao, P. Venkataiah, M. Mohan, "J. Coord. Chem.," pp. 20, 69, 1989.
- [96] J. Orenburg, B. Fischer, H. Siget, "J. Inorg. Nucl. Chem.," pp. 42, 785, 1980.
- [97] P. Manorik, E. Blizneukova, M. Fedorenko, "Zhur. Neorg. Khim.," pp. 33, 977(549), 1988.
- [98] G. Biedermann y L. G. Sillén, "ArkivKemi," pp. 5,425, 1953.
- [99] F. Basolo, R. Johnson, *Química de los compuestos de coordinación.*: Reverté, S.A., 1976.
- [100] A. Pamphile, "Seminario de Investigación," Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV., Caracas, 2009.
- [101] A. Serio, "Disociación de los vanadatos en medio alcalino por medio de medidas de emf(H)," Escuela de química, Facultad de Ciencias, UCV, TEG 1986.
- [102] L.G. Sillén, *Master Variables and Activity Scales, en Advances in Inorganic Chemistry Series, 65 (3), 45.*, 1967.
- [103] L.G. Sillén, O. Warquist. , "Arkiv. Kemi," pp. 31, 315, 1962.
- [104] G. Berthon, "Critical evaluation of the stability constants of metal complexes of amino acids with polar side chains (Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 67, no. 7, pp. 1117-1240, 1995.

8. ANEXOS

➤ Estudio del sistema H^+ –ácido picolínico

• Experimento 1

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0	235,4	10	201,8
2	231,2	12	186,9
4	225,3	14	162,6
6	218,3	14,5	149,8
8	210,0	E_o preliminar 295,131493	

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	pH	Htot	Z	Z*
0	204,8	1,6577	22,7093	0,1017	0,136
1	201,5	1,7164	20,008	0,1157	0,1208
2	197,6	1,7853	17,4229	0,153	0,1048
3	193,8	1,852	14,9466	0,1347	0,0911
4	189,8	1,9218	12,5725	0,0932	0,0785
5	185,3	2	10,2942	0,0466	0,0662
6	180	2,0918	8,1062	0,0018	0,0539
7	171,7	2,2344	6,0032	0,0287	0,0388
7,5	166,7	2,32	4,982	0,0326	0,0315
8	161,3	2,4122	3,9803	0,0185	0,0249
8,5	154	2,5367	2,9974	0,0155	0,0176
8,8	148,8	2,6251	2,4166	0,0078	0,0133
9	144,6	2,6965	2,033	0,0037	0,0102
9,2	139,3	2,7865	1,6522	0,003	0,0066
9,4	132,6	2,9001	1,2743	0,0027	0,0025
9,5	128,9	2,9629	1,0864	-0,0005	0,0003
9,6	124,1	3,0442	0,8992	-0,0007	-0,0026
9,7	119,3	3,1255	0,7126	-0,0063	-0,0055
9,8	111,6	3,2559	0,5268	-0,0049	-0,0107
9,9	102,1	3,4167	0,3416	-0,0072	-0,0183

10	89,6	3,6281	0,1572	-0,0137	-0,0321
10,1	75,4	3,8684	-0,0267	-0,0283	-0,0564
10,2	65,8	4,0307	-0,2098	-0,053	-0,0805
10,3	58,1	4,1609	-0,3922	-0,0809	-0,1061
10,4	51,1	4,2792	-0,574	-0,1101	-0,1351
10,5	44,4	4,3925	-0,7552	-0,1401	-0,1687
10,6	41,4	4,4432	-0,9357	-0,1714	-0,1857
10,7	36,8	4,521	-1,1155	-0,2024	-0,2144
10,8	30,7	4,6241	-1,2947	-0,2334	-0,2572
10,9	27,7	4,6748	-1,4732	-0,265	-0,2802
11	24,1	4,7356	-1,6511	-0,2966	-0,3093
11,1	20,1	4,8033	-1,8283	-0,3282	-0,3435
11,2	15,8	4,876	-2,0049	-0,3599	-0,3822
11,3	14,3	4,9013	-2,1809	-0,3918	-0,3961
11,4	10,9	4,9588	-2,3563	-0,4236	-0,4282
11,5	7,6	5,0146	-2,531	-0,4554	-0,4599
11,6	6,1	5,0399	-2,7051	-0,4874	-0,4744
11,7	3	5,0923	-2,8786	-0,5193	-0,5046
11,8	-0,4	5,1498	-3,0514	-0,5512	-0,5376
11,9	-3,7	5,2056	-3,2237	-0,5831	-0,5693
12	-7	5,2614	-3,3953	-0,6151	-0,6005
12,1	-11,1	5,3307	-3,5663	-0,647	-0,6381
12,2	-15,4	5,4034	-3,7368	-0,679	-0,6758
12,3	-17,4	5,4372	-3,9066	-0,711	-0,6926
12,4	-21,1	5,4997	-4,0758	-0,743	-0,7224
12,5	-25,1	5,5674	-4,2445	-0,775	-0,7525
12,6	-32	5,684	-4,4125	-0,8069	-0,7991
12,7	-35,8	5,7482	-4,58	-0,8389	-0,8218
12,8	-43,4	5,8767	-4,7469	-0,8709	-0,8611
12,9	-53,7	6,0508	-4,9132	-0,9029	-0,9025
13	-60,2	6,1607	-5,0789	-0,935	-0,9226
13,1	-82	6,5292	-5,244	-0,967	-0,9653
13,2	-191,8	8,3854	-5,4086	-0,9981	-0,9995
13,3	-240,3	9,2053	-5,5726	-1,025	-0,9999
13,4	-266,3	9,6448	-5,736	-1,0464	-1

- Experimento 2

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0	245,3	10	214,2
2	239,6	12	200,7
4	236,2	14	171,3
6	229,8	14,5	148,0
8	223,3	E_o preliminar 304,67948	

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	pH	Htot	Z	Z*
0	215,3	1,6529	23,2181	0,1394	0,1373
1	212,4	1,7093	20,5056	0,1424	0,1225
2	209,6	1,7629	17,9098	0,0965	0,1098
3	206,2	1,8269	15,4233	0,0802	0,096
4	202,3	1,8992	13,0393	0,0661	0,0824
5	197,6	1,985	10,7517	0,0633	0,0684
6	191,6	2,0926	8,5546	0,0769	0,0538
6,5	188,1	2,1548	7,4884	0,0794	0,0467
7	184,8	2,213	6,4428	0,0526	0,0408
7,5	181	2,2796	5,4174	0,0274	0,0348
8	175,8	2,3702	4,4116	0,0249	0,0278
8,3	172,6	2,4258	3,8172	0,011	0,024
8,6	168,8	2,4915	3,2295	0,0007	0,0201
8,9	164,3	2,5691	2,6484	-0,0083	0,0159
9,2	158,1	2,6755	2,0739	-0,0064	0,011
9,4	152,1	2,7781	1,6944	0,0048	0,0069
9,5	148,7	2,8362	1,5057	0,0082	0,0047
9,6	144,6	2,9061	1,3177	0,0132	0,0022
9,7	142,2	2,9469	1,1304	0,0001	0,0008
9,8	135,5	3,0609	0,9438	0,013	-0,0032
9,9	132,6	3,1102	0,7578	-0,0031	-0,005
10	125	3,2392	0,5726	-0,0007	-0,01
10,1	115	3,4088	0,388	-0,0004	-0,0179
10,2	102,6	3,6188	0,2041	-0,0064	-0,0314

10,3	95,8	3,7339	0,0209	-0,0287	-0,0414
10,4	84,4	3,9268	-0,1616	-0,0492	-0,0642
10,5	72,2	4,1332	-0,3435	-0,0734	-0,1001
10,6	70,9	4,1552	-0,5247	-0,1049	-0,1048
10,7	63,4	4,2821	-0,7053	-0,1339	-0,1358
10,8	56,2	4,4039	-0,8852	-0,1637	-0,1724
10,9	54,4	4,4343	-1,0645	-0,1953	-0,1827
11	49,1	4,5239	-1,2431	-0,2262	-0,2156
11,1	41,6	4,6507	-1,4211	-0,2569	-0,2691
11,2	37,6	4,7183	-1,5984	-0,2884	-0,3008
11,3	35,8	4,7487	-1,7751	-0,3203	-0,3158
11,4	31,8	4,8163	-1,9512	-0,3519	-0,3503
11,5	27	4,8975	-2,1267	-0,3835	-0,394
11,6	24,8	4,9347	-2,3015	-0,4154	-0,4146
11,7	22,1	4,9803	-2,4757	-0,4473	-0,4403
11,8	18,6	5,0395	-2,6493	-0,4791	-0,4742
11,9	16,3	5,0784	-2,8222	-0,511	-0,4965
12	11,3	5,1629	-2,9946	-0,5429	-0,5451
12,1	7,1	5,2339	-3,1663	-0,5747	-0,5852
12,2	3,3	5,2981	-3,3374	-0,6067	-0,6206
12,3	2,1	5,3184	-3,508	-0,6387	-0,6316
12,4	-2,5	5,3962	-3,6779	-0,6706	-0,6722
12,5	-6,3	5,4604	-3,8473	-0,7026	-0,7039
12,6	-10,3	5,528	-4,016	-0,7346	-0,7353
12,7	-13	5,5737	-4,1841	-0,7666	-0,7552
12,8	-18,3	5,6633	-4,3517	-0,7986	-0,7913
12,9	-22,8	5,7393	-4,5187	-0,8306	-0,8188
13	-28,8	5,8408	-4,6851	-0,8626	-0,8509
13,1	-38,2	5,9997	-4,8509	-0,8946	-0,8916
13,2	-44,9	6,1129	-5,0162	-0,9267	-0,9144
13,3	-52,1	6,2346	-5,1809	-0,9587	-0,9339
13,4	-72,8	6,5846	-5,345	-0,9907	-0,9694

➤ Estudio del sistema H^+ –arginina

• Experimento 1

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0	258,50	10	220,80
2	252,70	12	206,30
4	246,80	14	173,00
6	239,50	14,5	153,30
8	231,00	E_o preliminar 318,5733	

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	pH	Htot	Z	Z*
0	208,5	1,9056	23,952	1,6416	1,6259
1	204	1,9789	21,2234	1,5623	1,5856
2	198,1	2,0757	18,6121	1,52	1,5307
2,5	194,7	2,1317	17,3482	1,4991	1,4985
3	191,3	2,1879	16,1108	1,4632	1,4662
3,5	187	2,2593	14,8992	1,4436	1,4256
4	183,1	2,3241	13,7127	1,3929	1,3896
4,5	178,5	2,4008	12,5503	1,3452	1,3485
5	173,6	2,4826	11,4114	1,2866	1,307
5,2	171,3	2,5211	10,9622	1,2648	1,2885
5,4	167	2,5931	10,5167	1,2722	1,2557
5,6	163,1	2,6585	10,0747	1,2637	1,2281
5,8	160,7	2,6988	9,6363	1,2294	1,2122
6	157,6	2,7509	9,2013	1,2006	1,1928
6,2	154,5	2,803	8,7697	1,1678	1,1748
6,4	150,1	2,877	8,3415	1,1429	1,1516
6,6	143,2	2,9932	7,9167	1,1288	1,1203
6,7	138,5	3,0724	7,7055	1,1242	1,1023
6,8	137,5	3,0893	7,4952	1,0971	1,0988
6,9	135,1	3,1297	7,2857	1,0767	1,0908
7	129,8	3,2191	7,077	1,0672	1,0752
7,1	126,7	3,2714	6,8691	1,0462	1,0672
7,2	119,8	3,3879	6,662	1,0348	1,0522

7,4	96,1	3,7882	6,2502	1,0113	1,0214
7,5	48,8	4,5876	6,0455	1,002	1,0034
7,6	-71,7	6,6246	5,8415	0,9742	0,991
7,7	-104,8	7,1841	5,6384	0,9422	0,9681
7,8	-120,1	7,4428	5,436	0,9101	0,9435
7,9	-136,1	7,7132	5,2344	0,8781	0,8994
8	-144,2	7,8502	5,0336	0,8461	0,8669
8,1	-152,3	7,9871	4,8335	0,8141	0,8258
8,2	-155,8	8,0463	4,6342	0,782	0,8051
8,3	-162,5	8,1595	4,4357	0,75	0,7604
8,5	-170	8,2863	4,0408	0,686	0,7023
8,6	-172,5	8,3286	3,8445	0,6539	0,6811
8,7	-178,8	8,4351	3,6489	0,622	0,6241
8,8	-183,8	8,5196	3,4541	0,59	0,5758
8,9	-188,1	8,5923	3,26	0,5581	0,5325
9,1	-193,9	8,6903	2,874	0,4941	0,4727
9,2	-194,2	8,6954	2,682	0,4621	0,4696
9,3	-197,6	8,7529	2,4908	0,4301	0,4341
9,4	-202,2	8,8306	2,3003	0,3983	0,3863
9,5	-204,5	8,8695	2,1104	0,3663	0,3626
9,6	-208,4	8,9355	1,9213	0,3345	0,3229
9,7	-211,9	8,9946	1,7329	0,3027	0,2881
9,8	-212,3	9,0014	1,5452	0,2707	0,2842
9,9	-216,1	9,0656	1,3582	0,2389	0,2474
10	-220,5	9,14	1,1718	0,2073	0,2063
10,1	-222,7	9,1772	0,9861	0,1755	0,1863
10,2	-226,1	9,2347	0,8012	0,1439	0,156
10,3	-231,2	9,3209	0,6169	0,1126	0,1122
10,4	-235,7	9,397	0,4332	0,0814	0,0748
10,5	-238,4	9,4426	0,2502	0,0499	0,0528
10,6	-244,3	9,5423	0,0679	0,0194	0,0053
10,7	-249,8	9,6353	-0,1137	-0,0109	-0,0389
10,8	-252,8	9,686	-0,2947	-0,0419	-0,0632
10,9	-258,3	9,779	-0,475	-0,0714	-0,1088
11	-263	9,8585	-0,6547	-0,1009	-0,1489
11,1	-264,8	9,8889	-0,8337	-0,1319	-0,1647
11,2	-269,3	9,965	-1,0121	-0,1607	-0,2052
11,3	-273	10,0275	-1,1899	-0,1897	-0,2397

11,4	-275,3	10,0664	-1,367	-0,2196	-0,2617
11,5	-278,4	10,1188	-1,5435	-0,2484	-0,2919
11,6	-281	10,1627	-1,7194	-0,2774	-0,3178
11,7	-281,8	10,1763	-1,8946	-0,3084	-0,3258
11,8	-284	10,2135	-2,0692	-0,3376	-0,3481
11,9	-285,5	10,2388	-2,2432	-0,3674	-0,3635
12	-287,2	10,2675	-2,4166	-0,3969	-0,381
12,1	-289,6	10,3081	-2,5893	-0,4249	-0,4059
12,2	-291	10,3318	-2,7615	-0,4545	-0,4205
12,3	-292,2	10,3521	-2,933	-0,4842	-0,433
12,5	-295,2	10,4028	-3,2743	-0,5421	-0,4642
12,7	-297,3	10,4383	-3,6132	-0,6013	-0,4861

- Experimento 2

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	$E(mV)$	$V_{\{OH\}}(mL)$	$E(mV)$
0	253,1	10	214,8
2	247,0	12	200,0
4	240,3	14	166,5
6	233,3	14,5	138,6
8	225,2	E_o preliminar 313,0187	

➤ Estudio del sistema H^+ –asparagina

• Experimento 1

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0	274,10	10	239,00
2	269,70	12	225,20
4	264,00	14	198,60
6	257,20	14,5	183,60
8	249,50	E_o preliminar 334,158695	

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	pH	H _{tot}	Z	Z*
0	246,2	1,5921	31,6518	-0,76	-0,7848
1	243,5	1,6432	28,754	-0,7696	-0,7643
2	241	1,6899	25,9808	-0,7271	-0,7443
3	237,8	1,749	23,3244	-0,735	-0,7176
3,5	235,8	1,7858	22,0376	-0,7641	-0,7001
4	234,2	1,8148	20,7775	-0,7448	-0,6859
4,8	231,7	1,86	18,8143	-0,6946	-0,6631
5,5	229,5	1,8995	17,1481	-0,6389	-0,6425
6	228,1	1,9245	15,9863	-0,5804	-0,6291
7	224,1	1,9955	13,7302	-0,5253	-0,5902
8	219,3	2,0801	11,5601	-0,4791	-0,5424
9	213,6	2,1797	9,4712	-0,4304	-0,4852
9,5	210	2,2423	8,4557	-0,4149	-0,4493
10	205,9	2,3133	7,4588	-0,3982	-0,4093
10,5	201,5	2,3893	6,4801	-0,3712	-0,3678
11	195,3	2,4958	5,519	-0,363	-0,3128
11,5	188,8	2,607	4,5751	-0,3313	-0,2606
12	182,9	2,7077	3,6479	-0,2682	-0,2184
12,5	173,1	2,8746	2,737	-0,2248	-0,1599
13	163,8	3,0326	1,8419	-0,1478	-0,1168
13,5	143,5	3,3767	0,9622	-0,0884	-0,0565
13,7	123,5	3,7152	0,6146	-0,0691	-0,0267
13,8	114,3	3,8709	0,4416	-0,0503	-0,0188

13,9	77,6	4,4915	0,2693	-0,0389	-0,0045
14	4	5,7357	0,0976	-0,0157	0,0019
14,1	-54,9	6,7314	-0,0736	0,0122	0,0212
14,2	-81,4	7,1794	-0,2442	0,0403	0,0572
14,3	-94,3	7,3975	-0,4142	0,0685	0,0912
14,4	-102,8	7,5411	-0,5836	0,0966	0,1225
14,5	-108,4	7,6358	-0,7524	0,1248	0,148
14,6	-110,3	7,6679	-0,9207	0,1529	0,1575
14,7	-115	7,7474	-1,0884	0,1811	0,1834
14,8	-119,5	7,8235	-1,2555	0,2093	0,2111
14,9	-123,9	7,8978	-1,4221	0,2374	0,241
15	-126,4	7,9401	-1,5881	0,2656	0,2592
15,1	-135,2	8,0889	-1,7536	0,2937	0,3302
15,2	-131,6	8,028	-1,9185	0,3219	0,2999
15,3	-138,5	8,1446	-2,0828	0,35	0,3592
15,4	-142,2	8,2072	-2,2466	0,3782	0,3929
15,5	-143,5	8,2292	-2,4099	0,4063	0,4051
15,6	-146,5	8,2799	-2,5726	0,4345	0,4335
15,7	-149,3	8,3272	-2,7348	0,4626	0,4604
15,8	-150,6	8,3492	-2,8964	0,4908	0,473
15,9	-155,5	8,432	-3,0575	0,5188	0,5207
16	-155,5	8,432	-3,2181	0,547	0,5207
16,2	-164,5	8,5842	-3,5376	0,6032	0,6066
16,3	-167	8,6264	-3,6966	0,6313	0,6296
16,4	-170,3	8,6822	-3,8551	0,6593	0,659
16,5	-174,8	8,7583	-4,013	0,6873	0,6972
16,6	-178,5	8,8208	-4,1704	0,7153	0,7267
16,7	-182,3	8,8851	-4,3273	0,7433	0,7551
16,8	-184	8,9138	-4,4837	0,7713	0,7671
16,9	-190,9	9,0305	-4,6396	0,799	0,8116
17	-193,1	9,0676	-4,795	0,827	0,8244
17,1	-198	9,1505	-4,9499	0,8546	0,8503
17,2	-204,3	9,257	-5,1043	0,882	0,8789
17,3	-207,7	9,3145	-5,2581	0,9096	0,8923
17,4	-214	9,421	-5,4115	0,9366	0,9137
17,5	-222,3	9,5613	-5,5644	0,9627	0,936
17,6	-225,3	9,612	-5,7168	0,9899	0,9427
17,7	-232,5	9,7337	-5,8687	1,0153	0,9561

17,8	-240,3	9,8655	-6,0201	1,0394	0,9672
17,9	-244,3	9,9332	-6,171	1,065	0,9718

- Experimento 2

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0	254,5	10	221,9
2	249,3	12	207,4
4	244	14	176,6
6	238,2	14,5	153,5
8	231,4	E_o preliminar 314,236714	

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	pH	Htot	Z	Z*
0	237,3	1,6015	30,8963	-0,7341	-0,7811
1	234,3	1,6513	28,015	-0,7287	-0,7609
2	231	1,7062	25,2577	-0,7305	-0,7371
3	227,3	1,7678	22,6165	-0,7412	-0,7087
4	223	1,8396	20,0842	-0,7661	-0,6735
5	219,3	1,9015	17,6542	-0,7111	-0,6414
6	215,7	1,9618	15,3205	-0,625	-0,6089
7	211	2,0406	13,0774	-0,575	-0,5649
8	205,5	2,133	10,9197	-0,5253	-0,5121
8,5	202,8	2,1784	9,8714	-0,4829	-0,486
9	200,3	2,2204	8,8427	-0,4248	-0,4618
9,5	196,6	2,2827	7,833	-0,3975	-0,4264
10	193	2,3433	6,8419	-0,3535	-0,3927
10,5	188,4	2,4208	5,8688	-0,3209	-0,351
11	184,1	2,4933	4,9132	-0,2657	-0,314
11,5	177,6	2,603	3,9747	-0,2331	-0,2623
12	170,3	2,7262	3,0528	-0,1866	-0,2112
12,3	164,5	2,8241	2,5075	-0,161	-0,1761
12,5	160,6	2,8899	2,1471	-0,1377	-0,1552
12,7	154,9	2,9862	1,7892	-0,1218	-0,1283
12,8	150,5	3,0605	1,6112	-0,1195	-0,1103

12,9	145,7	3,1416	1,4339	-0,115	-0,0933
13	141,8	3,2075	1,2571	-0,103	-0,0812
13,1	136,1	3,3037	1,081	-0,0946	-0,0662
13,2	129,5	3,4152	0,9054	-0,0846	-0,0519
13,3	120,3	3,5708	0,7305	-0,0751	-0,0369
13,4	105,8	3,8159	0,5562	-0,0657	-0,0213
13,5	62,3	4,5512	0,3825	-0,0578	-0,0038
13,6	-56,1	6,5528	0,2094	-0,0342	0,0141
13,7	-80,2	6,9602	0,0368	-0,006	0,0353
13,8	-94,8	7,207	-0,1351	0,0221	0,0608
13,9	-102,5	7,3371	-0,3064	0,0503	0,0803
14	-110,7	7,4758	-0,4772	0,0785	0,1072
14,1	-116,7	7,5772	-0,6474	0,1066	0,1317
14,2	-121,1	7,6516	-0,817	0,1348	0,1526
14,3	-125,1	7,7192	-0,986	0,163	0,1738
14,4	-130,3	7,8071	-1,1544	0,1911	0,2049
14,5	-133,4	7,8595	-1,3223	0,2193	0,2252
14,6	-137,5	7,9288	-1,4896	0,2474	0,2543
14,7	-140,8	7,9846	-1,6563	0,2756	0,2794
14,8	-145,1	8,0573	-1,8225	0,3037	0,3143
14,9	-149	8,1232	-1,9881	0,3319	0,3479
15	-152,5	8,1824	-2,1532	0,36	0,3794
15,1	-156,5	8,25	-2,3177	0,3882	0,4167
15,2	-159,5	8,3007	-2,4817	0,4163	0,4453
15,3	-160	8,3092	-2,6451	0,4445	0,4501
15,4	-162,1	8,3447	-2,8079	0,4726	0,4704
15,5	-164,6	8,3869	-2,9703	0,5007	0,4947
15,6	-165,6	8,4038	-3,132	0,5289	0,5045
15,8	-170,1	8,4799	-3,454	0,5852	0,5481
16	-175	8,5627	-3,7738	0,6414	0,5948
16,2	-184,9	8,7301	-4,0915	0,6974	0,6833
16,3	-186,6	8,7588	-4,2496	0,7255	0,6975
16,4	-191,7	8,8451	-4,4072	0,7534	0,7376
16,5	-197,8	8,9482	-4,5642	0,7812	0,7809
16,6	-203,7	9,0479	-4,7207	0,8089	0,8177
16,7	-207	9,1037	-4,8767	0,8368	0,8361
16,8	-214,2	9,2254	-5,0322	0,8641	0,871
16,9	-223	9,3742	-5,1872	0,8909	0,9048

17	-231,5	9,5179	-5,3417	0,9171	0,9298
17,1	-235,2	9,5804	-5,4957	0,9442	0,9386
17,2	-242,9	9,7106	-5,6492	0,9696	0,9538
17,3	-248,3	9,8019	-5,8022	0,9953	0,9622
17,4	-249,3	9,8188	-5,9547	1,0229	0,9636
17,5	-253,7	9,8931	-6,1067	1,0485	0,9691
17,6	-256,9	9,9472	-6,2582	1,0745	0,9727

➤ Estudio del sistema H^+ –glutamina

• Experimento 1

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0	211,0	10	174,8
2	205,3	12	161,5
4	199,0	14	133,0
6	192,5	14,5	112,6
8	184,5	E_o preliminar	270,434904

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	pH	H _{tot}	Z	Z*
0	172,6	1,7396	23,4396	-0,7445	-0,6914
1	170,6	1,7799	20,7223	-0,6002	-0,6713
2	166,6	1,8581	18,1218	-0,6336	-0,6304
3	162,3	1,94	15,6308	-0,6311	-0,5854
4	158,5	2,011	13,2425	-0,5423	-0,5453
5	153,5	2,1029	10,9508	-0,485	-0,4925
6	147,4	2,2129	8,7498	-0,4243	-0,4297
6,5	143,8	2,277	7,6816	-0,3913	-0,394
7	140,6	2,3336	6,6342	-0,329	-0,3633
7,5	135,3	2,4267	5,607	-0,3101	-0,3153
8	129,1	2,5347	4,5993	-0,2823	-0,2642
8,3	125,1	2,604	4,0038	-0,2561	-0,2344
8,6	120,5	2,6835	3,4151	-0,2282	-0,2031
8,9	114,8	2,7815	2,833	-0,2015	-0,1691

9,1	111,8	2,8329	2,4486	-0,168	-0,1531
9,3	107,8	2,9013	2,067	-0,1398	-0,1337
9,6	99,6	3,0413	1,4999	-0,1023	-0,1006
9,7	94,8	3,123	1,3122	-0,097	-0,0848
9,8	89,4	3,2148	1,1253	-0,0896	-0,0698
9,9	82,2	3,3371	0,939	-0,0834	-0,0536
10	73,2	3,4898	0,7534	-0,075	-0,0383
10,1	66,8	3,5983	0,5685	-0,0553	-0,0301
10,2	16,1	4,4563	0,3843	-0,0612	-0,0042
10,3	-49,9	5,572	0,2008	-0,0348	0,0013
10,4	-129,3	6,9143	0,0179	-0,0032	0,0346
10,5	-141,6	7,1222	-0,1643	0,0289	0,0548
10,6	-157	7,3825	-0,3459	0,0609	0,0955
10,7	-166	7,5347	-0,5268	0,093	0,1303
10,8	-173,6	7,6632	-0,707	0,125	0,1676
10,9	-180,3	7,7764	-0,8866	0,157	0,2072
11	-182,6	7,8153	-1,0655	0,1891	0,2223
11,1	-184,5	7,8474	-1,2438	0,2211	0,2354
11,3	-193,5	7,9996	-1,5985	0,2852	0,3041
11,4	-197,6	8,0689	-1,7749	0,3172	0,3389
11,5	-201,3	8,1314	-1,9507	0,3492	0,3719
11,6	-203,2	8,1635	-2,1258	0,3812	0,3893
11,7	-206,7	8,2227	-2,3003	0,4132	0,4221
11,8	-208,8	8,2582	-2,4742	0,4452	0,4422
12	-213,4	8,336	-2,8201	0,5093	0,4867
12,2	-219,4	8,4374	-3,1636	0,5732	0,545
12,3	-222	8,4813	-3,3345	0,6052	0,5699
12,4	-224,2	8,5185	-3,5047	0,6371	0,5908
12,5	-228,7	8,5946	-3,6743	0,669	0,6324
12,6	-231,2	8,6369	-3,8434	0,7009	0,6547
12,7	-235	8,7011	-4,0118	0,7327	0,6873
13,1	-250,2	8,9581	-4,6798	0,8595	0,7989
13,2	-252,5	8,9969	-4,8454	0,8912	0,8129
13,3	-259,2	9,1102	-5,0103	0,9221	0,8494
13,4	-262,1	9,1592	-5,1747	0,9536	0,8632
13,5	-270,8	9,3063	-5,3386	0,9835	0,8985

- Experimento 2

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0	207,0	10	173,5
2	201,2	12	160,0
4	195,5	14	130,5
6	189,5	14,5	108,8
8	182,1	E_o preliminar 266,144228	

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	pH	H _{tot}	Z	Z*
0	171,1	1,7299	23,3539	-0,6735	-0,6962
1	167,5	1,7993	20,6385	-0,6941	-0,6613
2	164,5	1,8562	18,0398	-0,6123	-0,6314
3	160,1	1,938	15,5505	-0,6108	-0,5866
4	155,7	2,0187	13,1639	-0,5566	-0,5409
5	150	2,1213	10,8737	-0,5246	-0,4819
6	145	2,2102	8,6742	-0,406	-0,4312
7	137,6	2,3403	6,5602	-0,3285	-0,3597
7,5	133,7	2,4083	5,5336	-0,271	-0,3245
8	128	2,5072	4,5267	-0,238	-0,2767
8,5	120,2	2,6417	3,5387	-0,2133	-0,2192
8,8	115,5	2,7224	2,9548	-0,1808	-0,189
9,2	107,8	2,8541	2,1864	-0,1353	-0,1469
9,5	100	2,9871	1,6176	-0,1015	-0,1125
9,7	91,4	3,1334	1,2419	-0,0878	-0,083
9,8	87,3	3,203	1,0551	-0,0745	-0,0716
9,9	84,3	3,2539	0,8689	-0,0543	-0,0641
10	76,1	3,393	0,6835	-0,0487	-0,0474
10,1	65,6	3,571	0,4987	-0,0402	-0,032
10,2	51,7	3,8063	0,3146	-0,0277	-0,0188
10,3	37,3	4,0499	0,1312	-0,0074	-0,0108
10,4	-79,6	6,0264	-0,0516	0,0092	0,0045
10,5	-142,8	7,0948	-0,2336	0,0411	0,0516
10,6	-153,3	7,2723	-0,4151	0,0732	0,0757

10,7	-172,3	7,5934	-0,5958	0,1051	0,1464
10,8	-174,8	7,6357	-0,776	0,1372	0,159
10,9	-182,5	7,7659	-0,9554	0,1692	0,2033
11	-188,6	7,869	-1,1342	0,2012	0,2444
11,1	-191,1	7,9113	-1,3124	0,2333	0,2629
11,2	-196,3	7,9992	-1,49	0,2653	0,3039
11,3	-200,7	8,0735	-1,6669	0,2973	0,3413
11,4	-205,3	8,1513	-1,8431	0,3293	0,3826
11,5	-208,7	8,2088	-2,0188	0,3613	0,4143
11,6	-211,5	8,2561	-2,1938	0,3933	0,441
11,7	-214,9	8,3136	-2,3682	0,4253	0,4738
11,8	-217,4	8,3558	-2,5419	0,4573	0,4981
12	-223,7	8,4623	-2,8876	0,5212	0,5592
12,1	-225,3	8,4894	-3,0595	0,5532	0,5745
12,2	-227,7	8,53	-3,2309	0,5852	0,5971
12,4	-232	8,6027	-3,5717	0,6491	0,6367
12,6	-237,8	8,7007	-3,9102	0,7128	0,6871
12,8	-242,8	8,7852	-4,2463	0,7766	0,7274
13	-251,5	8,9323	-4,58	0,8398	0,7892
13,1	-255,2	8,9948	-4,746	0,8714	0,8121
13,2	-261	9,0929	-4,9114	0,9025	0,8442
13,3	-267,7	9,2062	-5,0763	0,9331	0,8755
13,4	-273,5	9,3042	-5,2406	0,9637	0,8981
13,5	-277,3	9,3684	-5,4043	0,9945	0,9109

➤ Estudio del sistema H^+ -triptófano

- Experimento 1

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	$E(mV)$	$V_{\{OH\}}(mL)$	$E(mV)$
0	261,4	10	223,3
2	255,2	12	208,8
4	248,3	14	179,0
6	241,3	14,5	158,8
8	233,1	E_o preliminar	320,872525

$V_{\{OH\}}(mL)$	$E(mV)$	pH	Htot	Z	Z*
0	189,5	2,3136	9,2531	-0,6252	-0,586
1	178,8	2,4945	6,8476	-0,5302	-0,4827
1,5	176,1	2,5404	5,684	-0,4121	-0,4564
2	169,8	2,6469	4,5455	-0,3405	-0,3965
2,3	164,8	2,7314	3,874	-0,3019	-0,351
2,6	159	2,8294	3,2111	-0,2605	-0,3014
2,9	152,8	2,9342	2,5566	-0,2111	-0,2532
3,1	148	3,0154	2,1249	-0,1765	-0,2195
3,3	142,1	3,1151	1,6967	-0,142	-0,1827
3,4	136,5	3,2098	1,484	-0,1328	-0,1524
3,5	132,7	3,274	1,2722	-0,1136	-0,1342
3,6	127,5	3,3619	1,0612	-0,0963	-0,1124
3,7	120,5	3,4803	0,8511	-0,0801	-0,0879
3,8	111,3	3,6358	0,6419	-0,0634	-0,0631
3,9	99,3	3,8386	0,4335	-0,0446	-0,0405
4	65,3	4,4134	0,2261	-0,0291	-0,0111
4,2	-126,5	7,6557	-0,1864	0,0289	0,0426
4,3	-143,3	7,9397	-0,3913	0,0609	0,0789
4,4	-155,4	8,1443	-0,5954	0,0928	0,1207
4,5	-162,3	8,2609	-0,7987	0,1248	0,1522
4,6	-170	8,3911	-1,0011	0,1567	0,195
4,7	-174,9	8,4739	-1,2028	0,1886	0,2267
4,8	-179,4	8,55	-1,4036	0,2205	0,2589
4,9	-183	8,6109	-1,6036	0,2524	0,2866
5	-189	8,7123	-1,8028	0,2843	0,3367
5,1	-190	8,7292	-2,0011	0,3163	0,3454
5,2	-195	8,8137	-2,1987	0,3481	0,3906
5,3	-196,6	8,8408	-2,3955	0,38	0,4056
5,4	-201,5	8,9236	-2,5915	0,4118	0,4522
5,5	-204,3	8,9709	-2,7867	0,4436	0,4793
5,6	-207,9	9,0318	-2,9812	0,4754	0,5144
5,8	-213,6	9,1281	-3,3677	0,5389	0,5694
5,9	-216,4	9,1755	-3,5598	0,5706	0,5959
6	-221,8	9,2668	-3,7512	0,602	0,6453
6,1	-223,5	9,2955	-3,9418	0,6337	0,6603

6,2	-226,5	9,3462	-4,1317	0,6653	0,686
6,4	-231,5	9,4307	-4,5092	0,7284	0,7263
6,5	-235	9,4899	-4,6968	0,7597	0,7526
6,6	-241,1	9,593	-4,8837	0,79	0,7941
6,7	-243,3	9,6302	-5,0699	0,8214	0,8077
6,8	-246,2	9,6792	-5,2553	0,8524	0,8247
6,9	-248,8	9,7232	-5,44	0,8834	0,8388
7	-254	9,8111	-5,624	0,9131	0,8643
7,1	-256,5	9,8533	-5,8073	0,9438	0,8754
7,2	-261,5	9,9379	-5,9899	0,9727	0,8951
7,3	-266,2	10,0173	-6,1717	1,0013	0,9111

- Experimento 2

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0	247,8	10	208,5
2	242,2	12	194,1
4	235,2	14	162,8
6	228,0	14,5	140,2
8	219,7	E _o preliminar 307,902308	

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	pH	H _{tot}	Z	Z*
0	181,5	2,2615	9,535	-0,5773	-0,6147
1	171	2,4471	7,1233	-0,5165	-0,51
1,5	164,5	2,5605	5,9567	-0,4714	-0,4449
1,8	160,5	2,6299	5,2689	-0,4327	-0,4059
2,1	155,8	2,7112	4,5899	-0,394	-0,3617
2,4	151,1	2,792	3,9196	-0,3456	-0,3199
2,6	145	2,8965	3,4775	-0,3325	-0,2699
2,8	142,1	2,9461	3,0391	-0,2883	-0,248
3	138,7	3,0042	2,6044	-0,2451	-0,2239
3,2	133,3	3,0963	2,1734	-0,2092	-0,1892
3,4	127	3,2035	1,7459	-0,1715	-0,1542
3,6	116,5	3,3819	1,322	-0,1395	-0,1079

3,8	104,7	3,5821	0,9016	-0,0988	-0,0709
4	68,2	4,1999	0,4847	-0,0654	-0,018
4,1	-8,8	5,5019	0,2775	-0,0426	-0,0006
4,2	-119,1	7,3665	0,0712	-0,0111	0,0224
4,3	-137,9	7,6843	-0,1342	0,0209	0,0454
4,4	-154,6	7,9666	-0,3389	0,0528	0,0835
4,5	-160,5	8,0663	-0,5427	0,0848	0,1029
4,6	-169,2	8,2134	-0,7456	0,1167	0,1386
4,7	-175,2	8,3148	-0,9478	0,1487	0,1689
4,8	-179,5	8,3875	-1,1491	0,1806	0,1937
4,9	-186	8,4974	-1,3496	0,2125	0,2363
5	-191,1	8,5836	-1,5493	0,2444	0,274
5,1	-193,3	8,6208	-1,7482	0,2764	0,2913
5,2	-197,1	8,685	-1,9463	0,3083	0,3228
5,3	-200,8	8,7476	-2,1436	0,3402	0,355
5,4	-203	8,7848	-2,3401	0,3721	0,3749
5,5	-206,3	8,8405	-2,5358	0,404	0,4054
5,6	-207,7	8,8642	-2,7308	0,4359	0,4186
5,8	-212,7	8,9487	-3,1183	0,4997	0,4666
6	-219	9,0552	-3,5028	0,5632	0,5278
6,1	-223,3	9,1279	-3,6939	0,5949	0,5693
6,2	-226,7	9,1854	-3,8842	0,6265	0,6014
6,3	-229,2	9,2277	-4,0738	0,6582	0,6245
6,4	-232,7	9,2868	-4,2627	0,6898	0,6558
6,5	-236	9,3426	-4,4508	0,7213	0,6842
6,6	-239,1	9,395	-4,6382	0,7528	0,7097
6,7	-242,8	9,4576	-4,8248	0,784	0,7384
6,8	-247	9,5286	-5,0107	0,815	0,7688
6,9	-250,2	9,5827	-5,1959	0,8462	0,7902
7	-253,7	9,6418	-5,3804	0,8771	0,8119
7,1	-257,7	9,7095	-5,5642	0,9076	0,8345
7,2	-261,5	9,7737	-5,7472	0,938	0,8539

➤ Estudio del sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido picolínico} - \text{arginina}$

$$R = 1:1:1$$

- Experimento 1

- Experimento 2

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	228,3	10,0	192,5
2,0	223,2	12,0	177,5
4,0	216,5	14,0	147,0
6,0	210,6	14,5	124,1
8,0	202,8	E_o preliminar 288,454107	

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	226,0	10,0	190,3
2,0	220,5	12,0	176,3
4,0	214,7	14,0	149,0
6,0	207,7	14,5	128,6
8,0	200,2	E_o preliminar 285,697954	

$$R = 1:2:1$$

- Experimento 1

- Experimento 2

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	217,5	10,0	179,8
2,0	211,0	12,0	165,5
4,0	204,8	14,0	137,6
6,0	198,1	14,5	119,6
8,0	190,1	E_o preliminar 276,870361	

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	218,1	10,0	183,1
2,0	212,5	12,0	169,6
4,0	207,2	14,0	141,9
6,0	200,5	14,5	119,0
8,0	193,3	E_o preliminar 277,766255	

$$\underline{R = 1:1:2}$$

- Experimento 1

- Experimento 2

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	223,7	10,0	187,3
2,0	217,7	12,0	173,5
4,0	211,5	14,0	144,5
6,0	204,4	14,5	124,1
8,0	196,8	E_o preliminar 283,156264	

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	211,1	10,0	176,6
2,0	206,5	12,0	163,0
4,0	200,8	14,0	136,4
6,0	194,3	14,5	119,6
8,0	186,3	E_o preliminar 271,045403	

- Estudio del sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido picolínico} - \text{asparagina}$

$$\underline{R = 1:1:1}$$

- Experimento 1

- Experimento 2

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	195,0	10,0	160,6
2,0	189,3	12,0	147,0
4,0	183,3	14,0	118,7
6,0	177,8	14,5	100,6
8,0	170,0	E_o preliminar 254,317666	

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	193,0	10,0	158,8
2,0	187,6	12,0	145,4
4,0	181,8	14,0	115,8
6,0	175,4	14,5	95,9
8,0	168,2	E_o preliminar 252,548767	

$$\underline{R = 1:2:1}$$

- Experimento 1

- Experimento 2

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	182,6	10,0	146,6
2,0	176,6	12,0	132,6
4,0	170,6	14,0	102,1
6,0	164,5	14,5	78,7
8,0	156,5	E_o preliminar 242,277704	

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	195,1	10,0	162,4
2,0	190,6	12,0	149,1
4,0	184,6	14,0	108,3
6,0	178,6	14,5	90,1
8,0	171,6	E_o preliminar 255,444405	

$$\underline{R = 1:1:2}$$

- Experimento 1

- Experimento 2

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	198,4	10,0	163,1
2,0	192,8	12,0	149,5
4,0	187,0	14,0	119,8
6,0	180,4	14,5	100,5
8,0	172,6	E_o preliminar 258,052067	

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	190,7	10,0	158,1
2,0	186,8	12,0	145,3
4,0	180,7	14,0	118,8
6,0	174,3	14,5	101,3
8,0	166,8	E_o preliminar 250,46612	

➤ Estudio del sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido picolínico} - \text{glutamina}$

$$R = 1:1:1$$

- Experimento 1

- Experimento 2

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	198,1	10,0	163,8
2,0	193,1	12,0	149,3
4,0	187,0	14,0	118,1
6,0	180,8	14,5	92,8
8,0	173,1	E_o preliminar 258,195859	

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	192,3	10,0	159,1
2,0	187,0	12,0	145,7
4,0	181,6	14,0	117,9
6,0	176,0	14,5	97,7
8,0	168,6	E_o preliminar 251,780199	

$$R = 1:2:1$$

- Experimento 1

- Experimento 2

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	191,6	10,0	158,1
2,0	186,3	12,0	145,0
4,0	180,5	14,0	116,8
6,0	174,1	14,5	100,1
8,0	167,3	E_o preliminar 250,848408	

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	190,3	10,0	157,0
2,0	185,2	12,0	143,1
4,0	180,1	14,0	113,5
6,0	174,1	14,5	92,6
8,0	166,5	E_o preliminar 250,201475	

$$\underline{R = 1:1:2}$$

- Experimento 1

- Experimento 2

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	191,0	10,0	159,8
2,0	187,1	12,0	145,6
4,0	181,7	14,0	118,1
6,0	176,0	14,5	95,9
8,0	168,8	E_o preliminar 251,128507	

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	183,1	10,0	147,8
2,0	177,5	12,0	133,8
4,0	171,7	14,0	105,3
6,0	164,8	14,5	87,8
8,0	157,5	E_o preliminar 242,66935	

- Estudio del sistema $H^+ - Ni(II) - \text{ácido picolínico} - \text{triptófano}$

$$\underline{R = 1:1:1}$$

- Experimento 1

- Experimento 2

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	201,1	10,0	164,1
2,0	195,5	12,0	149,8
4,0	189,3	14,0	121,5
6,0	182,6	14,5	103,0
8,0	174,1	E_o preliminar 260,957413	

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	198,1	10,0	10,0
2,0	192,7	12,0	12,0
4,0	187,0	14,0	14,0
6,0	180,3	14,5	14,5
8,0	172,1	E_o preliminar 258,224227	

$$\underline{R = 1:2:1}$$

- Experimento 1

- Experimento 2

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	196,8	10,0	160,1
2,0	191,5	12,0	145,3
4,0	185,3	14,0	113,8
6,0	178,3	14,5	91,3
8,0	170,0	E_o preliminar 257,062449	

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	193,8	10,0	158,3
2,0	188,3	12,0	144,0
4,0	182,3	14,0	114,6
6,0	175,6	14,5	91,3
8,0	167,7	E_o preliminar 253,638013	

$$\underline{R = 1:1:2}$$

- Experimento 1

- Experimento 2

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	197,0	10,0	160,9
2,0	191,3	12,0	146,5
4,0	185,3	14,0	116,3
6,0	178,6	14,5	96,2
8,0	171,1	E_o preliminar 256,820054	

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	196,1	10,0	160,3
2,0	190,8	12,0	146,5
4,0	184,7	14,0	117,6
6,0	178,0	14,5	96,6
8,0	170,2	E_o preliminar 255,966857	