

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



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**ESTUDIO DE FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE NÍQUEL (II) CON LOS
AMINOÁCIDOS: ARGININA, ASPARAGINA, GLUTAMINA Y TRIPTÓFANO.**

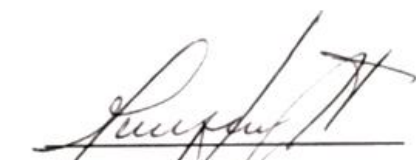
Trabajo Especial de Grado presentado ante
la Ilustre Universidad Central de Venezuela,
por la Br. Alba Johana Paz Monsalve, para
optar al título de Licenciado en Química.

Caracas, mayo 2019

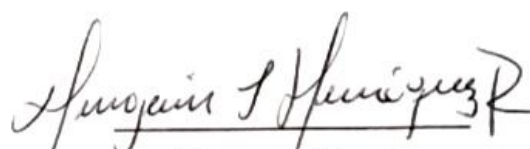
Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado:

ESTUDIO DE FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE NÍQUEL (II) CON LOS AMINOÁCIDOS: ARGININA, ASPARAGINA, GLUTAMINA Y TRIPTÓFANO.

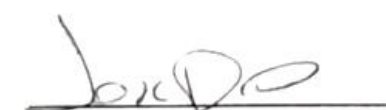
Presentado por la Br. Alba Johana Paz Monsalve, C.I, V-20.800.538 certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento vigente de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.



Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)



Dra. Yurgenis Henríquez
(Tutor)



Dr. José Daniel Martínez
(Jurado)



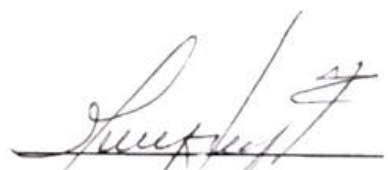
Dr. Yohar Hernández
(Jurado)

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).

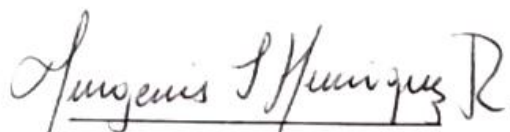
Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

ESTUDIO DE FORMACIÓN DE LOS COMPLEJOS DE NÍQUEL (II) CON LOS AMINOÁCIDOS: ARGININA, ASPARAGINA, GLUTAMINA Y TRIPTÓFANO.

Que presenta la Br. Alba Johana Paz Monsalve, C.I, V-20.800.538 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) y de la Universidad Central de Venezuela (UCV), bajo nuestra dirección durante el año 2019 y con esta fecha autorizamos su presentación.



Dra. Mary Lorena Araujo
(Tutor)



Dra. Yurgenis Henríquez
(Tutor)

AGRADECIMIENTOS

Principalmente gracias a Dios por guiar cada uno de mis pasos, por darme la fuerza y la sabiduría necesaria para alcanzar esta meta. Gracias por llevarme de la mano en este largo camino y de no soltarme a pesar de las dificultades.

A mi madre María Monsalve, gracias por siempre brindarme tu apoyo incondicional, por todos tus cuidados y atenciones. Gracias por ser una madre dedicada y siempre estar al pendiente de mis estudios. A mi padre Arecio Paz, por ser ese hombre ejemplar, trabajador y preocupado por su familia. Gracias por sacarnos adelante, por todo tu trabajo y esfuerzo para que siempre estemos bien. Espero la vida me alcance para retribuirles un poco de todo lo que han hecho por mí.

A mis hermanos Albert y Alvaro Paz, agradecida con la vida por crecer al lado de seres tan maravillosos, siempre han sido mi ejemplo a seguir. Gracias por cada uno de sus consejos, por ayudarme tanto durante toda mi vida estudiantil.

A mi novio, Aysen Morillo, gracias 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.

A mis tutores de tesis, la Dra. Mary Lorena Araujo y la Dra. Yurgenis Henríquez, por su paciencia, enseñanza y dedicación. Al profesor Vito Lubes por haberme brindado la oportunidad de trabajar en su laboratorio, además de la dedicación que tuvo en el desarrollo de este trabajo. Gracias a los tres por ser parte de este proyecto, de cada uno me llevo gratos recuerdos y valioso aprendizaje.

A la Universidad Simón Bolívar (USB), por abrirme sus puertas para realizar este Trabajo Especial de Grado; y a mi casa de estudios, la Universidad Central de Venezuela (UCV), eternamente agradecida por su contribución en mi formación profesional.

A Isis Cáceres, gracias por ser esa amiga incondicional, por cada consejo, por ayudarme y brindarme tu apoyo en todo momento. Te admiro por la gran persona que eres y el amor que le dedicas a todo lo que te propones. Gracias a todos mis compañeros y amigos por los momentos vividos en este camino que recorrimos juntos, siempre deseándoles lo mejor en sus vidas.

RESUMEN

En este trabajo fue realizado el estudio de formación de complejos binarios formados entre el Ni(II) y los aminoácidos arginina, asparagina, glutamina y triptófano, mediante medidas de fuerza electromotriz $fem(H)$ en NaCl 1,0 M 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 $\log \beta_{pqr}$.

Tabla I. 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
$HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	2,10(3)	2,18(1)	2,22(3)	2,55(3)
$HL + 2H^+ \rightleftharpoons H_3L^{2+}$	9,12(1)	-	-	-
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	11,14(6)	8,77(2)	8,48(3)	9,09(2)
$\sigma(Z_L)$	0,020	0,016	0,032	0,026

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

Complejos	$\log \beta_{pqr}$ Ni- arginina	$\log \beta_{pqr}$ Ni- asparagina	$\log \beta_{pqr}$ Ni- glutamina	$\log \beta_{pqr}$ Ni- triptófano
$[Ni(HL)]^{2+}$	5,3(2)	-	-	-
$[Ni(HL)_2]^{2+}$	10,63(7)	-	-	-
$[Ni(HL)_3]^{2+}$	14,69(7)	-	-	-
$[Ni(H_3L_2)]^{3+}$	17,24(6)	-	-	-
$[NiL]^+$	-	-3,16(5)	-3,45(5)	-3,27(4)
NiL_2	-	-7,07(5)	-7,91(8)	-7,8(1)
$[NiL_3]^-$	-	-12,10(6)	-13,7(1)	-12,14(5)
$NiL(OH)$	-	-	-10,49(6)	-10,23(4)
$[NiL(OH)_2]^-$	-	-	-20,9(1)	-20,2(1)
$\sigma(Z_B)$	0,049	0,058	0,066	0,050

ÍNDICE

SÍMBOLOS.....	9
1. INTRODUCCIÓN.....	10
1.1. Generalidades del Níquel.....	10
1.2. Química del níquel divalente, d^8	14
1.3. Química de los ligandos.....	18
1.3.1. Arginina.....	21
1.3.2. Asparagina.....	23
1.3.3. Glutamina.....	26
1.3.4. Triptófano.....	27
1.4. Complejos de Níquel(II)-aminoácidos.....	29
1.4.1. Complejos de Ni(II)-arginina.....	29
1.4.2. Complejos de Ni(II)-asparagina.....	30
1.4.3. Complejos de Ni(II)-glutamina.....	30
1.4.4. Complejos de Ni(II)-triptófano.....	31
2. OBJETIVOS.....	32
2.1. Objetivo General.....	32
2.2. Objetivos Específicos.....	32
3. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	33
3.1. Ley de acción de masas.....	33
3.2. Escala de actividades y constantes de estabilidad.....	33
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	35
4.1. Reactivos.....	35

4.2.	Disoluciones.....	35
4.3.	Materiales e instrumentos de medida.....	36
4.4.	Montaje experimental	36
4.5.	Medidas de $fem(H)$	37
4.6.	Procedimiento de medida.....	38
4.7.	Tratamiento de datos	39
5.	RESULTADOS Y DISCUSION.....	41
5.1.	Determinación de los parámetros E_0 y J	41
5.2.	Estudio de los sistemas H^+ –ligandos	42
5.2.1.	Sistema H^+ –arginina, HL.....	43
5.2.2.	Sistema H^+ –asparagina, HL.....	46
5.2.3.	Sistema H^+ –glutamina, HL.....	49
5.2.4.	Sistema H^+ –triptófano, HL	51
5.3.	Sistemas H^+ –Ni(II)–ligando	53
5.3.1.	Sistema H^+ –Ni(II)–arginina (HL)	53
5.3.2.	Sistema H^+ –Ni(II)–asparagina (HL)	56
5.3.3.	Sistema H^+ –Ni(II)–glutamina (HL).....	59
5.3.4.	Sistema H^+ –Ni(II)–triptófano (HL)	62
6.	CONCLUSIONES.....	67
7.	BIBLIOGRAFÍA	68
8.	ANEXOS	73

SÍMBOLOS

H, B, L	Concentraciones totales (analíticas) de H^+ , Ni^{+2} , ligando (HL)
h, b, ℓ	Concentraciones en equilibrio de H^+ , metal, ligando
β_{pqr}	Constante de estabilidad de un complejo $H_p(Ni)_q(HL)_r^{p+q+r}$
c_{pqr}	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r)
$fem(H)$	Fuerza electromotriz (EV)
E	Potencial (mV), pila (3)
E_0	Potencial estándar (mV)
EV	Electrodo de vidrio, pila (3)
{H}	Disolución <i>madre</i> de ácido fuerte (Na, H)Cl 0,1 M
j	Parámetro relacionado con el potencial de difusión en la unión líquida // pila (3)
{mi}	Medio iónico inerte NaCl 1,0 M
M	mol/L
mM	milimol/L
ns, np	nº de experimentos, nº de puntos en un experimento
nk	nº de complejos
pH	$-\log h$
{OH}	Disolución <i>madre</i> de base fuerte Na(Cl, OH) 0,1 M
Pila (3)	REF// S / EV
REF	Semipila de referencia, pila (3)
σ	Dispersión = $\sqrt{U/(ns \cdot np - nk)}$
S	Disolución problema en la celda de reacción, pila (3)
T	Disolución <i>titulante</i>
U	Suma de mínimos cuadrados
Z_L	Nº medio de H^+ disociados por mol de ligando (HL)
Z_B	Nº medio de H^+ disociados por mol de metal (Ni^{2+})

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades del Níquel

El Níquel es un metal de color blanco plata, duro, dúctil y maleable, **figura 1**, que pertenece al período 4 y grupo 10 de la tabla periódica, tiene propiedades ferromagnéticas, presenta elevada conductividad eléctrica y térmica. También es moderadamente electropositivo ^[1]. Fue descubierto en Suecia por Axel Frederik Cronstedt, en 1751 y fue encontrado en una mina de cobalto ^[2].

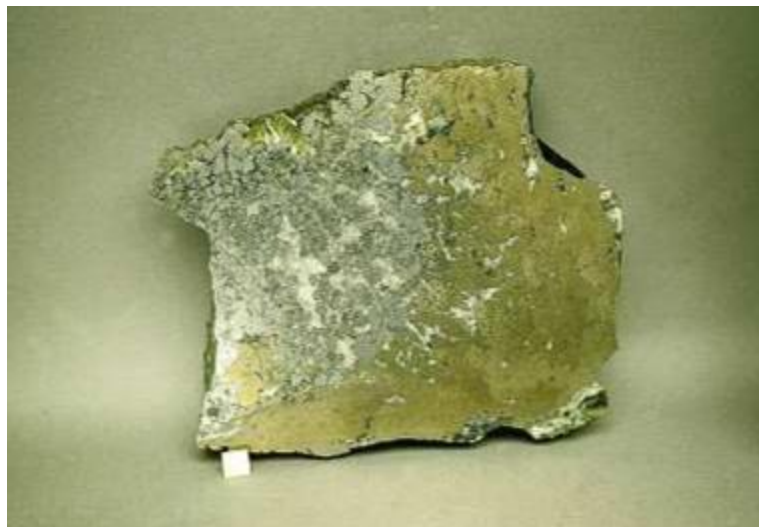


Figura 1. Níquel metálico

En cuanto a sus estados de oxidación, el más común es el Ni^{II} , pero existen algunos compuestos inestables que presentan estados de oxidación 0 y +1. También se pueden encontrar algunos compuestos de Ni^{III} y Ni^{IV} , pero en muchos de ellos no se sabe si realmente es el átomo del metal o el ligante el que se oxida. El níquel posee cinco isótopos naturales con masas atómicas de 58, 60, 61, 62, 64. También se han identificado siete isótopos radiactivos, con números de masa de 56, 57, 59, 63, 65, 66 y 67. ^[3]

A continuación en la **tabla 1** se pueden apreciar algunas de las propiedades representativas del níquel:

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del Níquel. ^[4]

Nombre	Níquel
Símbolo	Ni
Número atómico	28
Estado de oxidación	+2
Electronegatividad	1,8
Radio covalente (Å)	1,21
Radio iónico (Å)	0,78
Radio atómico (Å)	1,24
Configuración electrónica	[Ar]3d ⁸ 4s ²
Primer potencial de ionización (eV)	7,68
Masa atómica (g/mol)	58,71
Densidad (g/ml)	8,9
Punto de ebullición (°C)	2730
Punto de fusión (°C)	1453

Es un elemento bastante abundante, constituye cerca de 0.008% de la corteza terrestre y 0.01% de las rocas ígneas. En algunos tipos de meteoritos hay cantidades apreciables de níquel, y se piensa que existen grandes cantidades en el núcleo terrestre. El níquel se presenta en pequeñas cantidades en plantas y animales. También, está presente en pequeñas cantidades en el agua de mar, el petróleo y en el carbón. ^[4] El Níquel no se encuentra como metal puro en la naturaleza, a menos que sea proveniente de meteoritos de hierro; por lo que generalmente se encuentra presente en minerales como la Niquelina (NiAs), la Garnierita (Si₄O₁₃[Ni-Mg]₂·2H₂O),

Pentlandita, Pirrotina, sulfuros y otros compuestos como arseniuros, silicatos y sulfoarseniuros.^[4]

La mayor parte del níquel comercial se emplea en el acero inoxidable y otras aleaciones resistentes a la corrosión. También es importante en monedas como sustituto de la plata. El níquel finamente dividido se emplea como catalizador de hidrogenación.^[4]

En forma compacta el níquel es muy estable al aire y al agua, quizá porque se recubre con una capa de óxido, puesto que en polvo fino es pirofórico. El níquel en hilos arde en oxígeno. Lo disuelven los ácidos diluidos, pero más lentamente que al hierro.^[5]

De todos los elementos de transición del periodo 4 la bioquímica del níquel es la que menos se comprende. Se sabe que el elemento está presente en algunos sistemas enzimáticos en forma de complejos. También, ciertos árboles tropicales concentran níquel hasta tal punto que llega a constituir cerca del 15% de su masa seca.^[6]

Los humanos pueden estar expuestos al níquel al respirar, beber agua, comer y fumar cigarrillos. En pequeñas cantidades el níquel es esencial, pero cuando es tomado en muy altas cantidades este puede ser peligroso para la salud humana. La toma de altas cantidades de níquel puede traer como consecuencias elevadas probabilidades de desarrollar cáncer de pulmón, nariz, laringe y próstata, así como también embolia de pulmón, fallos respiratorios, asma y bronquitis crónica, reacciones alérgicas como son erupciones cutáneas, mayormente de las joyas y hasta desordenes del corazón.^[4]

En cuanto a los efectos ambientales, el níquel es liberado al aire por las plantas de energía y las incineradoras de basuras. Este se puede depositar en el suelo o caer después de reaccionar con las gotas de lluvia. Usualmente lleva un largo periodo de tiempo para que el níquel sea eliminado del aire. El níquel puede también terminar en la superficie del agua cuando es parte de las aguas residuales. La mayor parte de todos

los compuestos del níquel que son liberados al ambiente se absorben por los sedimentos o partículas del suelo y llegan a inmovilizarse. En suelos ácidos, el níquel se une para llegar a ser más móvil y a menudo alcanza el agua subterránea. ^[4]

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" para la activación selectiva o la degradación de moléculas biológicas como virus en el ARN. ^[11]

El estudio de complejos 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 divalente, d^8

Al estado divalente, el níquel forma un gran número de compuestos. En solución acuosa, el estado de oxidación dos es el único estado importante del níquel y se exceptúan unos pocos complejos en los cuales el metal se halla en otros estados de oxidación, el Ni (II) es también el único estado de oxidación importante en la química de sus soluciones no acuosas. ^[13]

El ión níquel (II) forma un gran número de complejos en los que son notables los números de coordinación 4, 5 y 6 y las principales estructuras: octaedros, bipirámides trigonales, pirámides cuadradas, tetraedros y cuadrados. A menudo los complejos de níquel (II) están involucrados en equilibrios complejos que dependen de la temperatura y en algunos casos de la concentración. ^[13]

El mayor número de coordinación posible del níquel (II) es 6. Una cantidad considerable de ligandos neutros, en especial aminas, sustituyen las moléculas de agua en el ión octaédrico $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ formando así complejos como *trans*- $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{SO}_4$, etc., que manifiestan coloraciones azules o púrpura muy diferentes al color verde brillante característico del ión $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Los complejos octaédricos de níquel (II) manifiestan un comportamiento magnético simple característico de la posesión de dos electrones desapareados. ^[13]

Un número considerable de complejos de níquel (II) de número de coordinación 5 son conocidos, con geometrías de bipirámide trigonal y pirámide de base cuadrada. Muchos complejos de forma bipirámide trigonal son del tipo descrito en la **figura 2** coordinados a un ligando tetradentado en forma de trípode, donde el átomo X es comúnmente nitrógeno, fósforo o arsénico, y los átomos Y son nitrógeno, fósforo,

arsénico, azufre o selenio. Algunos de estos ligandos trípode son $\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3$, $\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$, $\text{P}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{SCH}_3)_3$, y los ligandos Z son generalmente halógenos. Otros complejos pentacoordinados de níquel (II) no contienen ligandos trípode, por ejemplo, $\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{PR}_3)_3$.^[13]

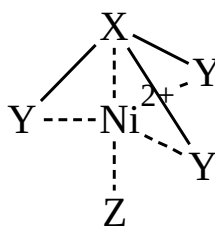


Figura 2. Complejo pentacoordinado de níquel (II).

Algunos complejos pentacoordinados de níquel (II) con geometría de pirámide de base cuadrada conocidos son $[\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{MeAsO})_4(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4$, $\text{NiBr}_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ y $\text{Ni}(\text{CN})_5^{3-}$, habiéndose encontrado la existencia de este último con la geometría de bipirámide trigonal.^[13]

Se conocen algunos complejos tetraédricos de níquel (II) que en general son de los tipos NiX_4^{2-} , NiX_3L^- , NiX_2L_2 y $\text{Ni}(\text{L-L})_2$, siendo X ligandos halógenos, L ligandos neutros como fosfinas, óxidos de fosfina o arsina, y L-L ligandos bidentados tales como los descritos en la **figura 3**. Estos ligandos poseen sustituyentes lo suficientemente voluminosos, que impiden estéricamente la posibilidad de una configuración plana.^[13]

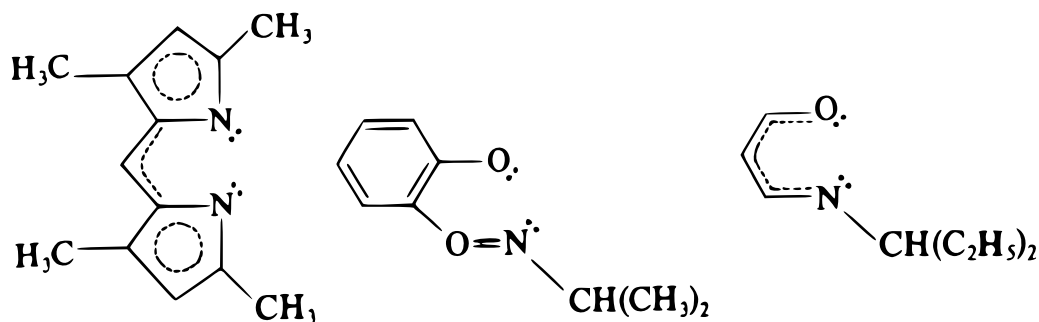


Figura 3. Ligandos bidentados L-L de algunos complejos tetraédricos de níquel (II).

La gran mayoría de los complejos tetracoordinados de níquel (II) manifiestan una estructura plana, como consecuencia de la configuración d^8 ya que de esta forma es posible la vacancia del orbital $d_{x^2-y^2}$ alto en energía, que en el caso de los complejos tetraédricos es inevitablemente ocupado por electrones. Los complejos de tetracoordinados de níquel (II) son diamagnéticos y con frecuencia manifiestan coloraciones rojas, amarillas o marrones debido a la presencia de una banda de absorción de intensidad media en el rango de longitudes de onda comprendido entre 450nm y 600nm. Algunos ejemplos de complejos de níquel (II) de geometría plana son el ion tetracianoniquelato ($Ni(CN)_4^{2-}$) de coloración amarilla y el bis-dimetilgloximato de níquel (II) de coloración roja.^[13]

Los complejos de Ni (II) en medio acuoso, se hidrolizan formando especies mono y polinucleares. En la **tabla 2** se reúne toda la información sobre la formación de especies mononucleares de níquel (II).

Tabla 2. Productos de hidrólisis del Ni^{2+} (complejos mononucleares) a 25 °C.

Medio Iónico	<i>Log β_{pq0}</i>			Referencia
	$[NiOH]^+$	$[Ni(OH)_2]$	$[Ni(OH)_3]^-$	
NaCl 1,0 M	—	-17,02(2)	—	[14]
NaClO ₄ 0,25 M – 1,0 M	-10,50	—	—	[15]
→ fuerza iónica=0 20°C KNO ₃	-9,86(3)	—	—	[16]
NaClO ₄ 3,00 M	<-10,30	—	—	[17]
KCl 3,00 M	<-10,50	—	—	[18]
Diluido	—	~ -19,00	-30,00	[19]
NaCl 1,0 M a 25 °C	-9,4(1)	-16,94(4)	—	[20]

Se puede observar que existe cierta discrepancia en los valores de las especies mononucleares reportadas, esto puede ser debido a las condiciones a que las medidas se hacen en diferentes medios.

En la **tabla 3**, se reúne toda la información concerniente a las hidroxoespecies polinucleares del Ni^{2+} .

Tabla 3. Productos de hidrólisis del Ni^{2+} (complejos polinucleares) a 25 °C.

Medio Iónico	<i>Log β_{pq0}</i>		Referencia
	$[\text{Ni}_2\text{OH}]^{3+}$	$[\text{Ni}_4\text{OH}_4]^{4+}$	
NaClO_4 3,00 M	<-9,50	-27,37	[17]
NaCl 3,00 M	-9,30	-28,42	[17]
NaCl 3,00 M	<-10,50	-28,55(1)	[18]
NaClO_4 1,50 M	—	-27,05(4)	[21]
LiClO_4 3,00 M	—	-27,32(8)	[22]
LiClO_4 3,00 M / 0,1 mol fracción molar en dioxano	—	-27,11(8)	[22]
LiClO_4 3,00 M / 0,2 mol fracción molar en dioxano	—	-27,04(4)	[22]
NaCl 1,0 M a 25 °C	—	-27,73(3)	[20]

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

1.3. Química de los ligandos

Los aminoácidos son compuestos orgánicos que presentan un grupo carboxilo (-COOH) y un grupo amino (-NH₂), **figura 4**. Pueden expresarse en general por NH₂-CHR-COOH, siendo R un radical característico para cada ácido. Son los constituyentes básicos de las proteínas. ^[23]

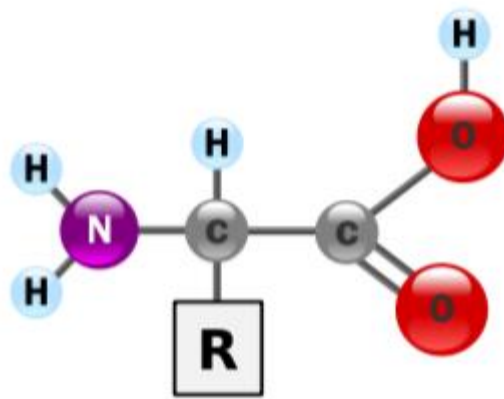


Figura 4. Estructura genérica de un aminoácido.

Es la presencia de estos dos grupos funcionales lo que permite a los aminoácidos unirse. Un aminoácido puede tener un número de átomos de carbono que separa estos dos grupos funcionales, pero son de interés particular los alfa (α) aminoácidos, en los cuales los dos grupos funcionales están separados por exactamente un átomo de carbono. Los aminoácidos de este tipo se denominan α-aminoácidos porque el grupo amino está conectado con el átomo de carbono que es alfa (α) al resto del ácido carboxílico. ^[24]

Los aminoácidos se acoplan entre sí mediante uniones amidas, que se denominan enlaces peptídicos. Las cadenas de aminoácidos relativamente cortas se llaman péptidos. Las cadenas que comprenden un poco más de 40 a 50 aminoácidos se llaman polipéptidos, mientras que las cadenas aún más largas se denominan

proteínas, las cuales cumplen una variedad de funciones biológicas importantes. Ciertas proteínas, llamadas enzimas, sirven como catalizadores de la mayoría de las reacciones que se producen en las células vivas, y se estima que nuestro cuerpo necesita más de 50.000 enzimas diferentes para que funcione de manera adecuada. ^[24]

En la naturaleza se observan cientos de diferentes aminoácidos, pero sólo 20 se encuentran abundantemente en las proteínas. Los 20 α -aminoácidos difieren entre sí sólo en la identidad de la cadena lateral (el grupo R). ^[24]

Los aminoácidos son compuestos sólidos, incoloros, cristalizables, de elevado punto de fusión (habitualmente por encima de los 200°C), solubles en agua, con actividad óptica y con un comportamiento anfótero es decir, pueden actuar como ácido o como base. ^[25]

El comportamiento anfótero se refiere a que, en disolución acuosa, los aminoácidos son capaces de ionizarse, dependiendo del pH, como un ácido (cuando el pH es básico), como una base (cuando el pH es ácido) o como un ácido y una base a la vez (cuando el pH es neutro). En este caso adoptan un estado dipolar iónico conocido como zwitterion ^[26], **figura 5**.

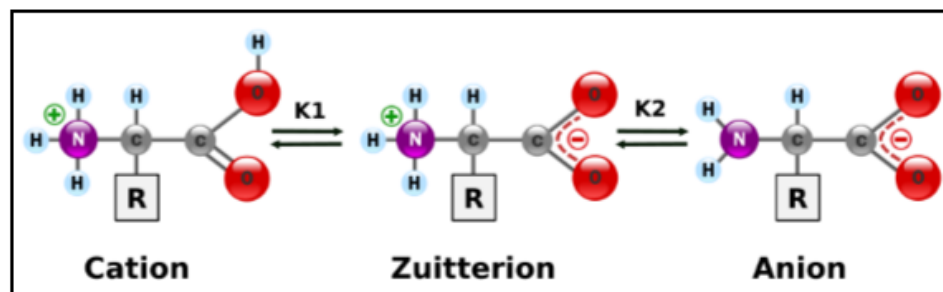


Figura 5. Esquema del equilibrio de un aminoácido.

Dentro del grupo de los aminoácidos naturales, se hallan aquellos que son sintetizados por el organismo humano, estos son llamados no esenciales mientras que los que no son sintetizados se denominan esenciales, estos últimos son adquiridos en la dieta diaria. ^[26]

Los aminoácidos se pueden clasificar por la polaridad de sus grupos R y según su capacidad de producción en los organismos vivos. ^[23]

Según la polaridad, existen cuatro clases principales de aminoácidos:

1. Aminoácidos con grupos R no polares o hidrófobos: esta familia contiene cinco aminoácidos con grupos R que son hidrocarburos alifáticos (alanina, leucina, isoleucina, valina y prolina), dos con anillos aromáticos (fenilalanina y triptófano) y uno que contiene azufre (metionina). Como grupo, estos aminoácidos son menos solubles en el agua que los aminoácidos con grupos R polares. El miembro menos hidrófobo de esta clase es la alanina, la cual se halla casi en la línea fronteriza entre los aminoácidos no polares y los que poseen grupos R polares. La prolina se diferencia de todos los demás aminoácidos corrientes en que es en realidad un α -iminoácido. ^[23]
2. Aminoácidos con grupos R polares sin carga: estos aminoácidos son relativamente más solubles en el agua que los aminoácidos con grupos R no polares. Sus grupos R contienen grupos funcionales polares neutros, que pueden establecer enlaces de hidrógeno con el agua. La polaridad de la serina, la treonina y la tirosina se debe a su grupo hidroxilo; la asparagina y la glutamina a sus grupos amídicos y la de la cisteína a la presencia del grupo sulfhidrilo. La cisteína y la tirosina poseen las funciones más polares de esta clase de aminoácidos; a saber, los grupos tiol e hidróxilo fenólico respectivamente. ^[23]

3. Aminoácidos con grupos R cargados positivamente: los aminoácidos básicos, en los que los grupos R poseen carga positiva neta a pH 7, poseen todos seis átomos de carbono. Estos son la lisina, que contiene un segundo grupo amino en la posición 3 de la cadena alifática, la arginina que tiene un grupo guanidino cargado positivamente y la histidina, que contiene la función imidazolio, débilmente básica. ^[23]
4. Aminoácidos con grupos R cargados negativamente: los dos miembros de esta clase son los ácidos aspártico y glutámico, cada uno de los cuales posee un segundo grupo carboxílico que se halla completamente ionizado y por tanto, cargado negativamente a pH 6-7. ^[23]

1.3.1. Arginina

La Arginina, cuya fórmula molecular es $C_6H_{14}N_4O_2$, también es conocida como el ácido 2-amino-5-(diaminometilidenoamino) pentanoico, es uno de los 20 aminoácidos que se encuentran formando parte de las proteínas. Su símbolo químico es Arg. En la **figura 6** se puede observar su estructura.

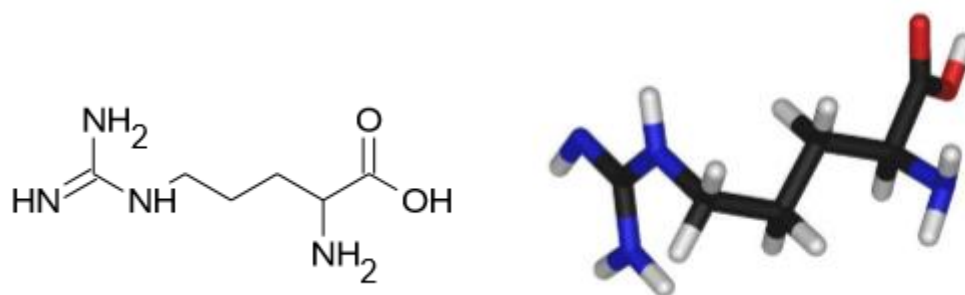


Figura 6. (a) Estructura de la arginina; (b) Representación 3D de la arginina.

Es un aminoácido cristalino, incoloro, soluble en agua y con un punto isoeléctrico de 10,47. Además es el único aminoácido de origen proteico que posee un grupo guanadino. ^[27]

La arginina fue aislada por primera vez de extracto de semillas de lupino, 1886 por el químico suizo Ernst Schulze. Muchos estudios han intentado sustraer de diversos modos la arginina de forma pura o en aceites, pero resulta complicado, ya que al igual que la vitamina C y muchos otros sustratos, se destruye con el calor, entre 39 y 50°C.

La arginina se encuentra en la gran mayoría de productos del mar, pescados, mariscos, crustáceos. Se utiliza en ingredientes de muchas cremas cosméticas, con la falsa idea de suponer que su aplicación epidérmica sería capaz de estimular la proteína y transformarla en músculo.

La arginina es un aminoácido semiesencial o condicionalmente esencial. Además de las funciones relacionadas directamente con su metabolismo (formación de péptidos y proteínas, funcionamiento del ciclo de la úrea, síntesis de creatina, síntesis de poliaminas, etc.), la arginina parece desempeñar otras funciones fisiológicas importantes. Así, este aminoácido es capaz de estimular la secreción de hormonas diversas, como insulina, glucagon, catecolaminas, prolactina y hormona de crecimiento, lo que podría ayudar a comprender el efecto beneficioso de la suplementación con arginina a la dieta de los pacientes en situaciones catabólicas. ^[28]

Por otra parte, la arginina desempeña un papel fundamental en el mantenimiento de la respuesta inmune ^[29]. En los últimos años existe una atención creciente sobre el posible papel protector de la arginina sobre la salud cardiovascular, que tiene su base científica en el hecho de que este aminoácido es el precursor metabólico del óxido nítrico, una molécula producida en el endotelio vascular con acción vasodilatadora, antiaterogénica y antiagregante plaquetaria. ^[30]

En la **tabla 4**, se muestran los valores de pK_a de la arginina, reportados en la bibliografía en diferentes escalas de actividades.

Tabla 4. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para la arginina.

Medio iónico/ Temperatura °C	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{a3}	Ref.
NaClO ₄ / 20 °C	2,19	9,21	-	[16]
KCl 3.0 M / 25 °C	2,24(2)	9,23(2)	11,05(7)	[26]
No especifica / 25 °C	1,8	9,0	12,5	[31]
No especifica	2,17	9,04	12,48	[24]
NaCl 1.0 M / 25 °C	2,31(4)	9,22(5)	11,12(3)	[32]

1.3.2. Asparagina

También conocida como el ácido 2-amino-3-carbamoylpropanoico. Es uno de los 22 aminoácidos codificados en el código genético. Tiene un grupo carboxamida como su cadena lateral o grupo funcional. Su punto isoeléctrico se encuentra a pH= 5,41. En el ser humano no es un aminoácido esencial. En la **figura 7** se puede observar su estructura.

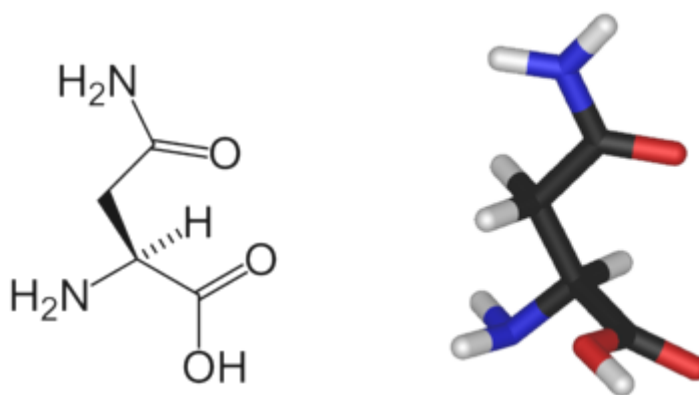


Figura 7. (a) Estructura de la asparagina; (b) Representación 3D de la asparagina.

La asparagina fue descubierta por primera vez en 1806 a partir del jugo de espárrago, en el cual se encuentra en cantidades abundantes, convirtiéndose de esta manera en el primer aminoácido en poder ser aislado. Fue el químico francés Pierre Robiquet.^[33]

La asparagina puede ser encontrada en diferentes tipos de alimentos que están a nuestro alcance. Este aminoácido también se ha encontrado en animales más específicos tales como los mariscos, aves de corral y los huevos, en productos lácteos como la leche y el queso, y se ha logrado comprobar su presencia en cantidades menores en la carne de res. Se ha descubierto que las plantas también son una fuente importante de asparagina, por esta razón este ácido se encuentra en los espárragos y en algunos vegetales de raíz como la papa y la yuca. En los frutos secos como las nueces, maní y almendras encontramos asparagina, en la avena y el trigo catalogados como cereales integrales también podemos encontrar este importante aminoácido.^[33]

La asparagina posee cadenas laterales que son capaces de formar enlaces de hidrógeno con esqueleto péptico. Es común encontrar restos de asparagina al inicio y al finalizar la estructura de la hélice alfa. Esta estructura hace que su papel principal sea enfocarse en las diferentes interacciones de los enlaces de hidrógeno. También da lugares clave para la N-glicosilación, una modificación de la cadena de proteína con la adición de cadenas de carbohidratos. Su símbolo químico es conocido como Asn, y su fórmula molecular es $C_4H_8N_2O_3$. Su densidad de 1 g/cm^3 , su masa molar de $132,12 \text{ g/mol}$ y su punto de fusión es de $235 \text{ }^\circ\text{C}$.^[33]

En cuanto a sus funciones principales, podemos mencionar que es importante para tratar los trastornos del sistema nervioso central. La ansiedad, angustia, depresión y el insomnio pueden ser tratados y mejorados cuando se ingiere este aminoácido. Influye positivamente en tratamientos relacionados con trastornos metabólicos. Ayuda a

mantener una adecuada función cerebral. Colabora con el sistema muscular proveyendo bienestar antes trastornos musculares.^[33]

En el cuerpo humano, la asparagina es elaborada por medio del hígado. Aunque no es considerado como un aminoácido esencial, tiene un efecto positivo en el organismo. Cuando el hígado no puede llegar a producir las cantidades necesarias del aminoácido que el organismo necesita, el sistema nervioso es el primero que se ve afectado en el organismo, cuando esto sucede puede llegar a presentarse algunos problemas de salud tales como dolores de cabeza muy fuertes e intensos, la irritabilidad de la persona aumenta cada día más sin haber una causa justificable, se da la pérdida de memoria o una marcada dificultad para recordar las cosas, e incluso, pueden llegar a caer en un cuadro de depresión.^[33]

En la **tabla 5**, se muestran los valores de pK_a de la asparagina, reportados en la bibliografía en diferentes escalas de actividades.

Tabla 5. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para la asparagina.

Medio iónico/ Temperatura °C	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
NaCl 1,0 M, 25 °C	2,24	8,80	[34]
NaCl 0,15 M, 37°C	2,16	8,449	[35]
NaCl 0,15 M, 37°C	2,151	8,458	[36]

Se puede observar que los valores de pK_{a1} y pK_{a2} reportados son similares, las pequeñas diferencias pueden deberse a la escala de actividades empleadas en cada caso.

1.3.3. Glutamina

La Glutamina es conocida también como el ácido 2-amino-4-carbamoilbutanoico cuya fórmula molecular es $C_5H_{10}N_2O_3$. Es uno de los 20 aminoácidos que intervienen en la composición de las proteínas y que tienen codones referentes en el código genético; es una cadena lateral de una amida del ácido glutámico, formada mediante el reemplazo del hidroxilo del ácido glutámico con un grupo funcional amina.^[37] Es un aminoácido no esencial. Su símbolo químico es conocido como Gln, su masa molar es de 146,14 g/mol. Posee un punto de fusión de 458 K (185 °C) y un punto isoeléctrico de 5,65. En la **figura 8** se puede observar su estructura.

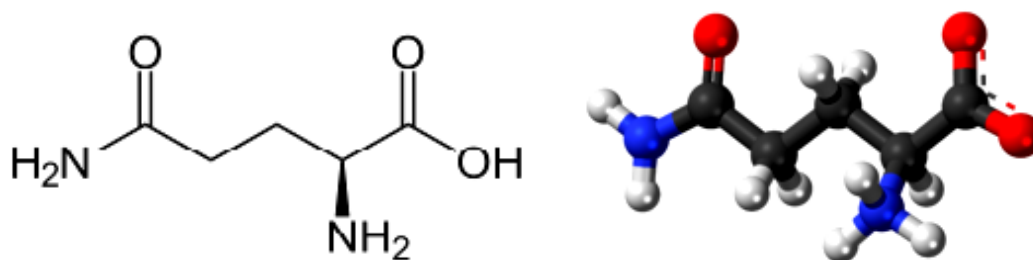


Figura 8. (a) Estructura de la glutamina; (b) Representación 3D de la glutamina.

Se encuentra en alimentos de origen animal y vegetal con alto contenido proteico, el problema que existe es que se destruye con el cocinado de los mismos y en muchas ocasiones se deben comer crudos (el perejil y las espinacas crudas son una buena fuente de glutamina); los lácteos, carnes (cruda y ahumada) y frutos secos tienen alto contenido en glutamina.^[37]

Fue descrita por primera vez en 1877 por Ernst Schulze quien llegó a la conclusión de que en la remolacha, el ácido glutámico estaba presente como una amida, que llamaron glutamina. La elucidación de la estructura del ácido glutámico/Glutamina fue realizada en 1872 por el químico alemán Wilhelm Dittmar.^[38]

L-glutamina es biosintetizada por el hígado y los pulmones. ^[39] Este aminoácido en suplemento dietético sirve para que los músculos ejercitados no bajen de volumen. En ciertas ocasiones, como el estrés, traumas o infecciones, puede ser considerado como “semiesencial”. Se emplea en caso en los que algunas dolencias han postrado a un paciente en cama durante un periodo largo de tiempo, los atletas de musculación debido a sus efectos “constructores” de músculo, así como en los pacientes de cáncer y sida. ^[37]

En la **tabla 6**, se muestran los valores de pK_a de la glutamina, reportados en la bibliografía en diferentes escalas de actividades.

Tabla 6. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para la glutamina.

Medio iónico/ Temperatura °C	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
(NaCl 0,15 M, 37°C)	2,19	8,69	[40]
(NaCl 0,15 M, 25°C)	2,39	8,97	[41]
(NaCl 0,15 M, 37°C)	2,202	8,697	[42]

Se puede observar que los valores de pK_{a1} y pK_{a2} reportados no son iguales, las pequeñas diferencias pueden deberse a la escala de actividades empleadas en cada caso.

1.3.4. Triptófano

Su nombre sistemático es el ácido 2-amino-3-(1H-indol-3-il) propanoico y su fórmula molecular es $C_{11}H_{12}N_2O_2$. Es uno de los 20 aminoácidos incluidos en el código genético. Su punto isoeléctrico se ubica a pH= 5,89. Se clasifica entre los aminoácidos apolares también llamados hidrofóbicos. ^[43] En la **figura 9** se puede observar su estructura.

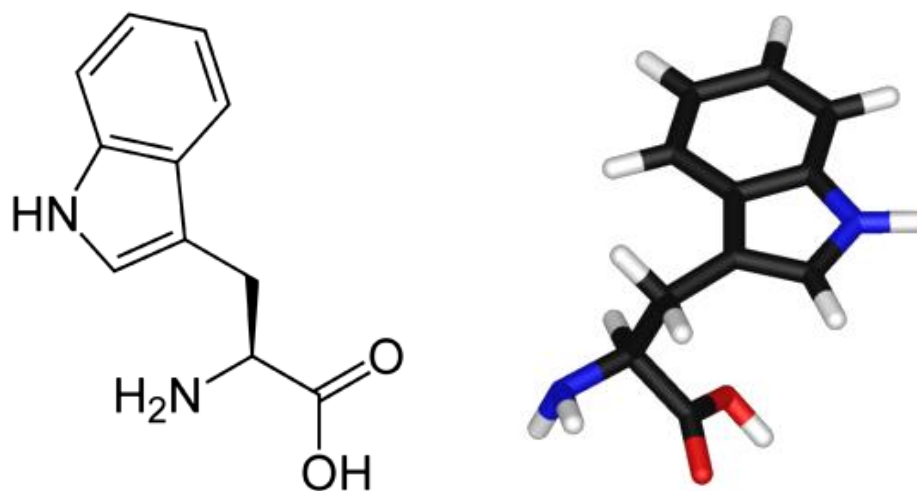


Figura 9. (a) Estructura del triptófano; (b) Representación 3D del triptófano.

El triptófano es un aminoácido esencial, es decir, que sólo se obtiene a través de la alimentación. Abunda en los huevos, la leche, los cereales integrales, el chocolate, la avena, los cacahuetes, los plátanos, las calabazas, carnes rojas, pescados, pollos y en las almendras. Para un buen metabolismo del triptófano se requieren niveles adecuados de vitamina B6 y de magnesio. ^[43]

Además de su incorporación a las proteínas del cuerpo, el triptófano se sabe que juega un importante papel en las funciones biológicas, la mayoría de ellos asociados a las vías metabólicas. El triptófano 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 hecho involucrado en el efecto depresivo sobre el apetito en una dieta baja en triptófano. ^[43]

En la **tabla 7**, se muestran los valores de pK_a del triptófano, reportados en la bibliografía en diferentes escalas de actividades.

Tabla 7. Valores de pK_a reportados en la bibliografía para el triptófano.

Medio iónico/ Temperatura °C	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
KCl 3,0 M / 25 °C	2,71	9,57	[44]
NaCl 1,0 M / 23 °C	2,32	9,21	[45]
NaCl 1,0 M / 25 °C	1,70	9,45	[46]

Se puede observar que los valores de pK_{a1} y pK_{a2} reportados difieren atribuido a la escala de actividades empleadas en cada caso.

1.4. Complejos de Níquel(II)–aminoácidos

1.4.1. Complejos de Ni(II)–arginina

En la **tabla 8**, se muestran los trabajos encontrados en la literatura, relacionados con el sistema binario H^+ –Ni(II)–arginina.

Tabla 8. Constantes de formación de los complejos reportados del sistema H^+ – Ni(II)–arginina.

Condiciones	$\log \beta_{111}$	$\log \beta_{112}$	Ref.
	NiHL	$[Ni(HL_2)]^{2+}$	
KNO ₃ 0,1M / 25°C	5,18	4,31	[47]
No reporta m.i / 25°C	4,92	4,20	[48]
I = 0,01 M / 25°C	9,92	-	[49]

1.4.2. Complejos de Ni(II)-asparagina

En la **tabla 9**, se muestran los trabajos encontrados en la literatura, relacionados con el sistema binario $H^+ - Ni(II) - asparagina$.

Tabla 9. Constantes de formación de los complejos reportados del sistema $H^+ - Ni(II) - asparagina$.

Condiciones	$\log \beta_{111}$	$\log \beta_{112}$	Ref.
	NiHL	$[Ni(HL_2)]^{2+}$	
KNO ₃ 0,1M / 25°C	5,57	-	[50]
NaCl 1,0 M / 25°C	5,31	4,12	[51]
NaClO ₄ 3,0 M / 25°C	6,152	5,01	[52]
NaClO ₄ 3,0 M / 25°C	6,1	-	[53]
KNO ₃ 0,1M / 25°C	5,69	4,64	[54]
KNO ₃ 0,1M / 25°C	5,68	4,55	[55]
I = 0,15 / 25 °C	5,58	4,38	[56]

1.4.3. Complejos de Ni(II)-glutamina

En la **tabla 10**, se muestran los trabajos encontrados en la literatura, relacionados con el sistema binario $H^+ - Ni(II) - glutamina$.

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

Condiciones	$\log \beta_{111}$	$\log \beta_{112}$	Ref.
	NiHL	$[Ni(HL_2)]^{2+}$	
NaClO ₄ 0,1M / 25°C	4,94	4,30	[57]
NaClO ₄ 3,0 M / 25°C	5,56	4,72	[58]
NaCl 0,15 M / 25°C	4,979	4,04	[59]
KNO ₃ 0,1 M / 25°C	5,17	4,28	[55]

1.4.4. Complejos de Ni(II)-triptófano

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

Tabla 11. Constantes de formación de los complejos reportados del sistema $H^+ - Ni(II) - \text{triptófano}$.

Condiciones	$\log \beta_{111}$	$\log \beta_{112}$	Ref.
	NiHL	$[Ni(HL_2)]^{2+}$	
$NaClO_4$ 0,2 M / 30°C	5,25	4,71	[60]
$NaClO_4$ 3,0 M / 25°C	5,76	5,22	[61]
$NaNO_3$ 1,0 M / 25°C	5,47	4,62	[62]
$NaNO_3$ 0,37 M / 20°C	5,68	5,27	[63]
KNO_3 0,1 M / 35°C	5,56	-	[64]
KNO_3 0,2 M / 35°C	5,25	4.45	[65]
KNO_3 0,1 M / 25°C	5,48	4,92	[66]
KNO_3 0,1 M / 25°C	5,47	5,21	[67]

2. OBJETIVOS.

2.1. Objetivo General

Determinar mediante medidas de $fem(H)$, las constantes de formación de los complejos de Níquel (II) con distintos aminoácidos (arginina, asparagina, glutamina y triptófano) en NaCl 1,0 M a 25 °C.

2.2. Objetivos Específicos.

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

3. FUNDAMENTO TEÓRICO

3.1. Ley de acción de masas

La interacción de varios reactantes H, B y L para formar uno o varios complejos de forma $H_pB_qL_r$, brevemente (p, q, r), según la reacción de equilibrio (1), en disolución acuosa, se cuantifica a través de la ley de acción de masas (LAM) (2), donde h, b, ℓ son las concentraciones en equilibrio de los reactivos H, B, L y c_{pqr} , β_{pqr} y ϕ_{pqr} representan la concentración, la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p, q, r), respectivamente.



$$c_{pqr} = \Phi_{pqr} \beta_{pqr} h^p b^q \ell^r \quad (2)$$

3.2. Escala de actividades y constantes de estabilidad

Experimentalmente se ha determinado que en disoluciones concentradas de una sal inerte (NaClO_4 3,0 M, KCl 3,0 M) los coeficientes de actividad de los reactivos y complejos permanecen constantes, siempre que sus concentraciones se mantengan a un nivel inferior al 20 % de la concentración de los iones del medio *iónico*.^[68] Esto conlleva al uso de concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas como la LAM, debido a esta forma más simple de las ecuaciones que describen el comportamiento de los equilibrios de formación de complejos, el método del *medio iónico inerte* se utiliza regularmente. De tal manera que, de forma similar al caso tradicional de la *escala de actividad del agua* como disolvente, donde se supone que los coeficientes de actividad se aproximan a la unidad conforme la composición de

la disolución se acerca a la del agua pura, se pueden definir nuevas escalas, denominadas *escalas de actividad del medio iónico*, donde se considera que los coeficientes de actividad también se aproximan a uno, conforme la composición de la disolución se acerca a la del disolvente y así se tiene que en la ley de acción de masas [2], $\Phi_{pqrs} = 1$.^[69]

La estabilidad de los iones complejos es un tema de gran interés, ya 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.

Las reacciones que forman los complejos metálicos, generalmente, ocurren en etapas sucesivas, de tal manera que cada una de ellas posee una constante de equilibrio K_i . Las constantes de equilibrio sucesivas K_i son denominadas constantes de estabilidad, porque cuanto mayor sea su valor, tanto mayor será la concentración del complejo al alcanzar el estado de equilibrio, es decir, son una medida de la magnitud de la asociación de los reactantes.^[70]

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 $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$.^[71]

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. Reactivos

- ✓ Ácido clorhídrico (HCl) Riedel de-Haën
- ✓ Hidróxido de sodio (NaOH) Merck
- ✓ Cloruro de sodio (NaCl) Merck
- ✓ Arginina ($C_6H_{14}N_4O_2$) Merck
- ✓ Asparagina ($C_4H_8N_2O_3$) Merck
- ✓ Glutamina ($C_5H_{10}N_2O_3$) Merck
- ✓ Triptófano ($C_{11}H_{12}N_2O_2$) Merck
- ✓ Cloruro de níquel hexahidratado ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) Merck
- ✓ Ftalato ácido de potasio ($KHC_8H_4O_4$) Riedel de – Haën
- ✓ N_2 libre de O_2 y CO_2
- ✓ Agua tridestilada

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 tridestilada y se estandarizó con **{OH}** 0,1 M.
- ✓ **{OH}**: (OH^- 0,1 M en NaCl 1,0M) se preparó a partir de una ampolla de NaOH, añadiendo NaCl seco, aforando con agua tridestilada y se estandarizó con $KHC_8H_4O_4$.
- ✓ **{Ni(II)}**: disolución de Ni(II) se preparó por pesada de la sal $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, añadiendo NaCl seco, aforando con agua tridestilada 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 medida

- ✓ 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

El vaso de reacción de paredes dobles es de vidrio pirex de unos 100mL y es termostatzado a 25 °C. Está provisto de una tapa con varias bocas disponibles para el electrodo de vidrio, la bureta, la entrada y la salida de gas inerte, según el esquema de la **figura 10**.^{[72] [73] [74]}

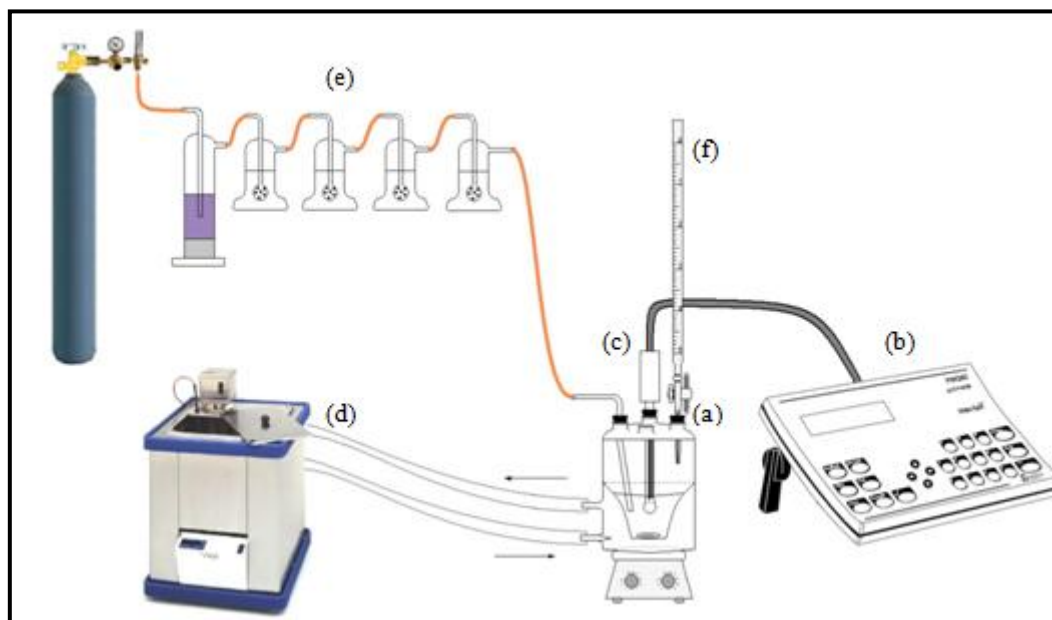


Figura 10. Esquema del sistema de medidas de $fem(H)$. (a) vaso de reacción (100 mL) Metrohm EA 876-20, (b) pH-metro, (c) pila (3), (d) termostato de agua, (e) frascos lavadores, paso de gas N₂, (f) bureta.

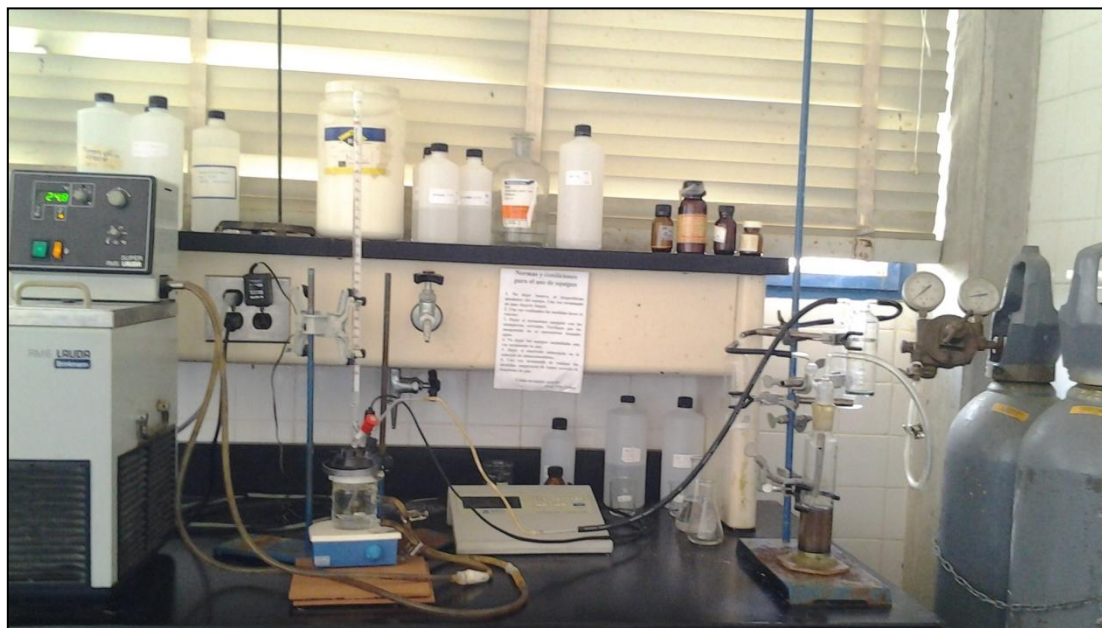


Figura 11. Equipo de medidas de $fem(H)$ empleado.

4.5. Medidas de $fem(H)$

La medida de $fem(H)$ es el método más conveniente para la determinación de constantes de estabilidad debido a que permite medir al menos una de las concentraciones en equilibrio de las especies iónicas en disolución con gran exactitud y sin suposiciones. En este trabajo la concentración de los iones H^+ en equilibrio h se determinará mediante la pila (3),



Donde, REF = AgCl 3,0 M / AgCl 3,0 M, AgCl / Ag, Pt; S = disolución problema en equilibrio y EV = electrodo de vidrio.

A 25 °C el potencial (mV) de la pila (3) viene dado por la ecuación (4), siendo E_0 el potencial normal y J , una constante relacionada con el potencial de la unión líquida //.

$$E = E_0 + J h + 59.16 \log h \quad (4)$$

Ahora bien, en disoluciones que sólo contengan ácido o base fuerte, se cumple el balance de H^+ (5). ^[75]

$$h = H + K_w h^{-1} \quad (5)$$

A $pH < 7$ se tiene que $h = H$ y la ecuación (4) se transforma en la (6).

$$E - 59.16 \log H = E_0 + J H \quad (6)$$

4.6. Procedimiento de medida

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

Durante el procedimiento, la disolución S contenida en el reactor se mantuvo en agitación constante y bajo atmosfera inerte de N_2 libre de CO_2 y de O_2 . Esto se garantizó mediante la incorporación de un agitador magnético en el vaso de reacción y el burbujeo constante del gas N_2 que fluía a través de frascos lavadores contenedores de disoluciones de V(II) en medio ácido en presencia de Zn(Hg), HCl 0.1M, NaOH 0.1M, y NaCl 1.0M respectivamente, 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 operador y el equipo se mantuvieron en un ambiente termostatzado a 25°C.

Se realizaron varios experimentos, cada uno de los cuales comprendieron de dos etapas. Para el estudio del sistema H^+ - ligando, en la *etapa 1* se realizó la valoración ácido-base de la disolución **{H}** con la disolución **{OH}** hasta alcanzar la neutralidad de modo que se lograra determinar los valores de E_0 (potencial estándar) y J (constante relacionada al potencial de unión líquida) de la ecuación de Nernst.

Una vez finalizada la *etapa 1*, se procedió con la *etapa 2* añadiendo una cantidad pesada de ligando y se valoró la disolución resultante con adiciones sucesivas de la disolución de **{OH}**.

En el estudio del sistema H^+ -Ni(II)-ligando, después de culminar la *etapa 1*, en la *etapa 2* se añadió una alícuota de disolución de ligando, volúmenes determinados de la disolución del metal y se agregaron entonces desde una bureta porciones de la disolución de **{OH}**.

Se emplearon varias relaciones ligando:metal $R = 1:1$, $1:2$, y $1:4$.

4.7. Tratamiento de datos

Los datos experimentales $[H, B, L, E_0, J, (v, E)_{np}]_{ns}$ ($ns = n^\circ$ de experimentos, $np = n^\circ$ de puntos en cada experimento) fueron tratados utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP. ^[76]

Para la etapa 1 se minimizó la función (7) para obtener así los valores definitivos de E_0 y J de la pila (3).

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad (7)$$

Los datos de la etapa 2 fueron analizados mediante el programa LETAGROP,^[76] minimizando la función (8) donde, $Z_B = ((h-H) / B)$ y $Z_L = ((h - H) / L)$ es el n° medio de protones disociados por mol de metal y ligando, respectivamente.

$$\begin{aligned} U_2 &= \sum (Z_B - Z_B^*)^2 \\ U_3 &= \sum (Z_L - Z_L^*)^2 \end{aligned} \quad (8)$$

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

Puesto que la suma de mínimos cuadrados (8) se puede considerar una función (9) de las constantes de estabilidad β_{pqr} y de los posibles errores sistemáticos cometidos en la determinación de los parámetros E_O y J de la ecuación (4) o bien, en las concentraciones totales H , B y L de los reactivos involucrados, variando sistemáticamente la combinación de nk especies y nks errores, se podría encontrar el modelo $(p, q, r, \beta_{pq})_{nk}$ que en el último término, incluya todas las especies razonablemente posibles, hasta alcanzar un mínimo para (9) o bien, para la desviación típica o estándar (10), siendo n el número de puntos experimentales.

$$U = U ((\beta_{pqr})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad (9)$$

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{n - nk}} \quad (10)$$

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 (11).

$$H_T = \frac{H_0 \cdot V_0 - A_0 \cdot V}{V_0 + V} \quad (11)$$

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 (4), se consideró que el término $Jh = 0$, mediante un arreglo de la ecuación (4) es obtenido el valor de h (12), que representa la concentración de protones en el equilibrio.

$$E = E_0 + Jh + 59,16 \log h \quad (4)$$

$$h = 10^{(E-E_0)/59,16} \quad (12)$$

Empleando el método de Gran, y considerando que a $\text{pH} < 5$ se cumple que $H_T = h$ (por tratarse de un ácido fuerte), pueden ser combinadas las ecuaciones (11) y (12) para obtener la ecuación (13).

$$\frac{H_0 \cdot V_0 - A_0 \cdot V}{V_0 + V} = 10^{(E - E_0)/59,16} \quad (13)$$

$$(H_0 \cdot V_0 - A_0 \cdot V)10^{(E_0/59,16)} = (V_0 + V)10^{(E/59,16)} \quad (14)$$

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 (15).

$$E_0 = 59,16 \log (-m/A_0) \quad (15)$$

El valor preliminar de E_0 fue posteriormente refinado empleando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP ^[74] minimizando la función (7) a partir de lo cual fueron obtenidos los valores corregidos de E_0 y J .

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad (7)$$

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 ^[76], minimizando la función $Z_L(\text{pH})$ (8) donde Z_L representa el número medio de protones disociados por mol de ligando HL.

5.2.1. Sistema H^+ -arginina, HL

En la **tabla 11**, se muestran los resultados obtenidos de las constantes de acidez para el sistema H^+ -arginina, HL, en términos de $\log\beta_{p0r}$ y a partir de estos valores fueron calculados los correspondientes valores de pK_a .

Tabla 11. Constantes de acidez en términos de $\log\beta_{p0r}$ y pK_a del sistema H^+ -arginina en NaCl 1,0M a 25 °C.

Equilibrio	$\log\beta_{p0r}$	pK_a
$HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	9,12(1)	2,10(3)
$HL + 2H^+ \rightleftharpoons H_3L^{2+}$	11,22(2)	9,12(1)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	-11,14(6)	11,14(6)
Dispersion $\sigma(Z_L)$	0,020	

En la **figura 12**, 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 11**. Puede observarse una buena correlación entre el modelo propuesto y los datos experimentales, acorde con el valor de $\sigma(Z_L)$ obtenido.

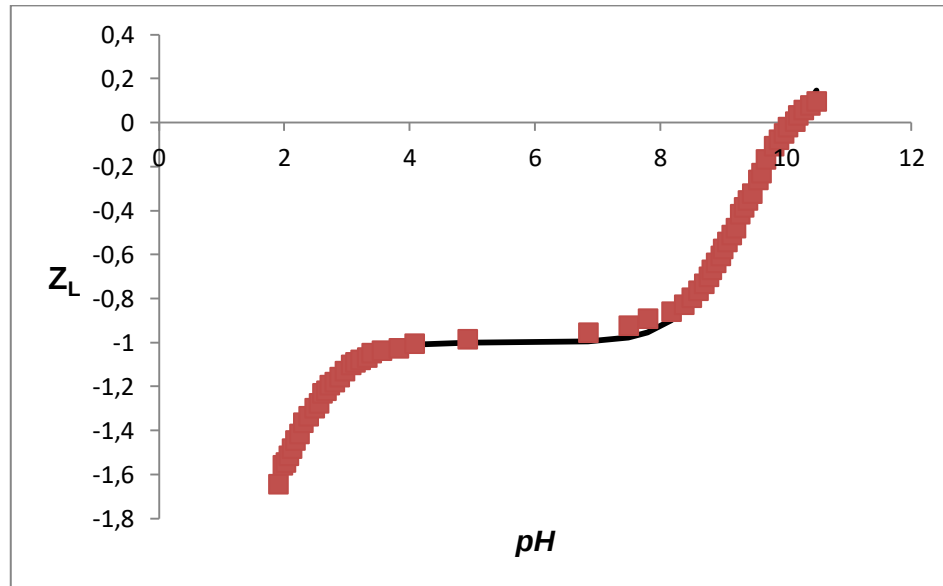


Figura 12. Gráfica de $Z_L(pH)$, obtenida para el sistema H^+ -arginina en NaCl 1,0M a 25°C.

En la **figura 12** se observa que para valores de $Z_L = 0$ y $pH \geq 10$ está presente la especie desprotonada L^- . Para valores de $Z_L = -1$ y $4 \leq pH \leq 8$, 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^{2+} .

Empleando los valores de la **tabla 11**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies para este sistema, **figura 13**.

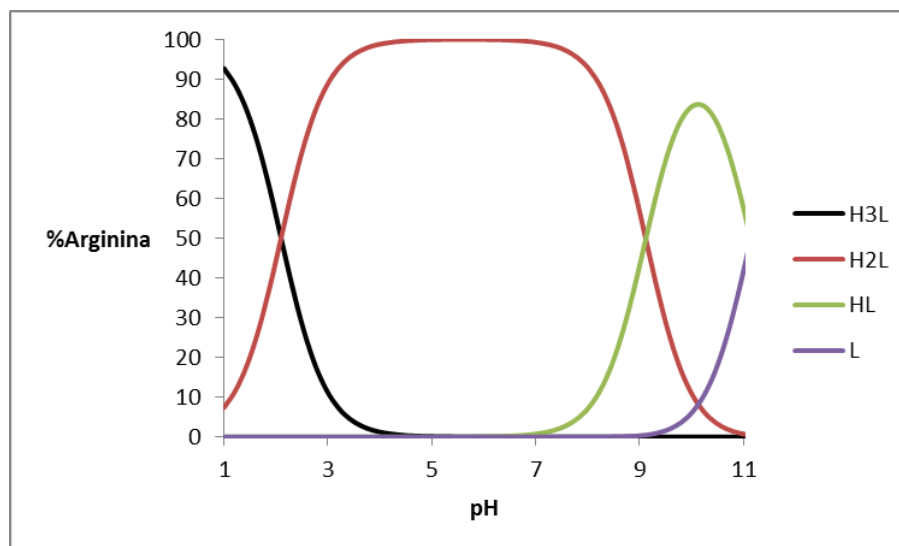


Figura 13. Diagrama de distribución para el sistema H⁺–arginina en NaCl 1,0M a 25°C.

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 $2 \leq pH \leq 9$, la especie HL es mayoritaria en el intervalo $8 \leq pH \leq 11$. Por último, se puede observar que a $pH \geq 11$ predomina la especie L^- . Las intersecciones entre las curvas representan los valores de pK_a dados en la **tabla 11**.

En la **tabla 12** 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. Se observan que los valores obtenidos son parecidos a los reportados en la bibliografía.

Tabla 12. 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)	[32]
2,10(3)	9,12(1)	11.14(6)	Este trabajo

5.2.2. Sistema H^+ –asparagina, HL

En la **tabla 13**, se muestran los resultados obtenidos de las constantes de acidez para el sistema H^+ –asparagina, HL, en términos de $\log \beta_{\text{por}}$ y a partir de estos valores fueron calculados los correspondientes valores de pK_a .

Tabla 13. 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
$\text{HL} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{L}^+$	2,18(1)	2,18(1)
$\text{HL} \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}^+$	-8,77(2)	8,77(2)
Dispersion $\sigma(\text{Z}_\text{L})$	0,016	

En la **figura 14**, 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 13**. Se observa un excelente ajuste del modelo propuesto y los datos, acorde con el valor de $\sigma(\text{Z}_\text{L})$ obtenido.

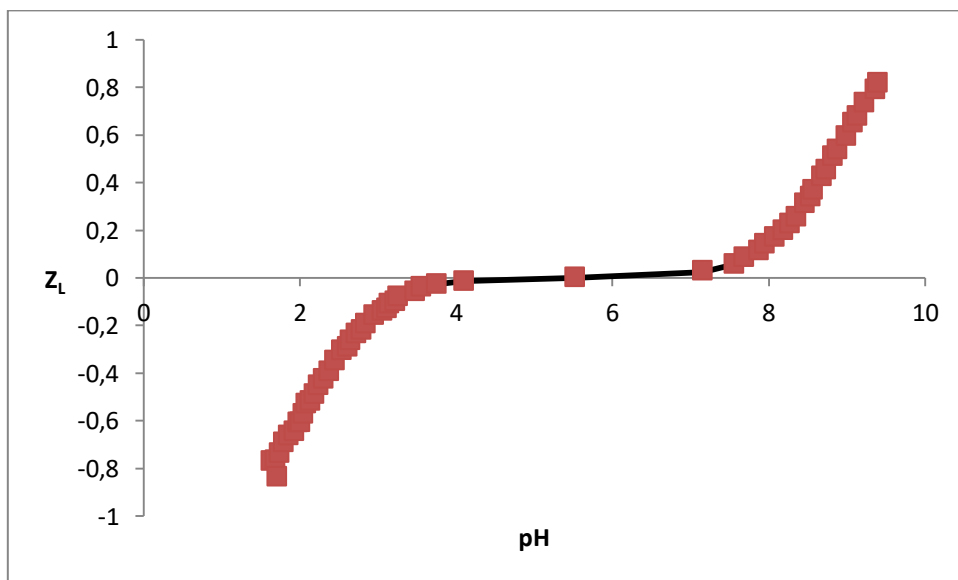


Figura 14. Gráfica de $Z_L(pH)$, obtenida para el sistema H^+ -asparagina en NaCl 1,0M a 25°C.

La **figura 14**, muestra los valores de Z_L negativos a $pH \leq 4$, lo que indica la presencia de la especie protonada H_2L^+ . En el intervalo $4 \leq pH \leq 7$ y valores de $Z_L=0$ corresponde a la especie zwitteriónica HL. A $pH > 7$, la especie HL pierde un protón para formar el ion L^- .

Empleando los valores de la **tabla 13**, fue construido el diagrama de distribución de especies para este sistema, **figura 15**. Se puede observar que a $pH \leq 2$ predomina la especie H_2L^+ , la especie HL es mayoritaria en el intervalo $2 \leq pH \leq 10$ y finalmente a $pH \geq 8,8$ predomina la especie L^- . Las intersecciones entre las curvas representan los valores de pK_a dados en la **tabla 13**.

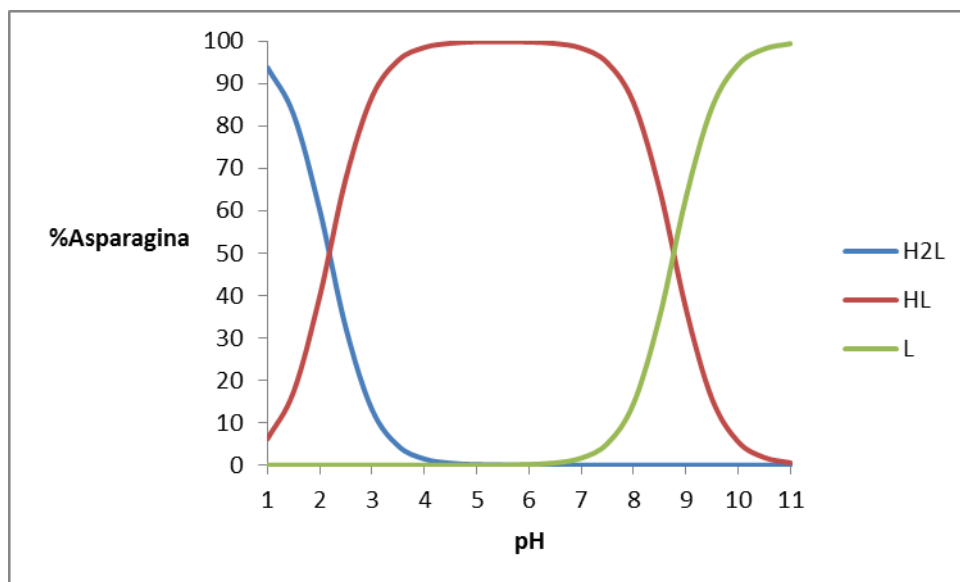


Figura 15. Diagrama de distribución para el sistema H^+ -asparagina en NaCl 1,0M a 25°C.

En la **tabla 14** 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 14. 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	[34]
2,18(1)	8,77(2)	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.

5.2.3. Sistema H^+ –glutamina, HL

En la **tabla 15**, se muestran los resultados obtenidos de las constantes de acidez para el sistema H^+ –glutamina, HL, en términos de $\log \beta_{\text{por}}$ y a partir de estos valores fueron calculados los correspondientes valores de pK_a .

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

Equilibrio	$\log \beta_{\text{por}}$	pK_a
$\text{HL} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{L}^+$	2,22(3)	2,22(3)
$\text{HL} \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}^+$	-8,48(3)	8.48(3)
Dispersion $\sigma(Z_L)$	0,032	

En la **figura 16**, se muestran los datos de $Z_L(\text{pH})$, 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 15**.

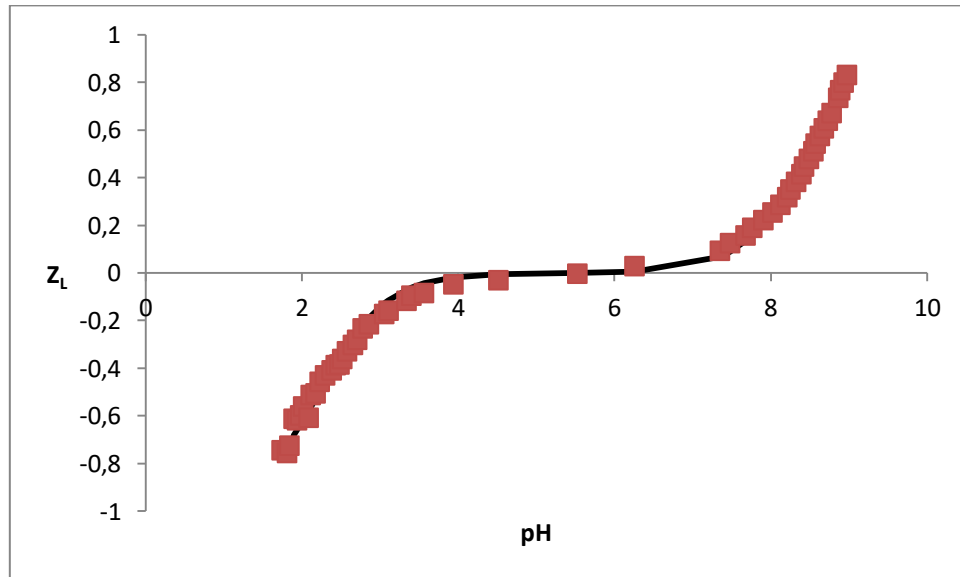


Figura 16. Gráfica de $Z_L(pH)$, obtenida para el sistema H^+ –glutamina en NaCl 1,0M a 25°C.

Similarmente a los casos anteriores la **figura 16**, muestra los valores de $Z_L(pH)$, los valores negativos de esta función indica la presencia de la especie protonada H_2L^+ a $pH \leq 4$. El zwitteron HL está presente en el intervalo $4 \leq pH \leq 7$ y $Z_L = 0$; esta especie HL pierde un protón para formar el ion L^- a $pH \geq 7$.

Empleando los valores de **tabla 15**, fue construido el diagrama de distribución de especies para este sistema, **figura 17**. Se observa que a $pH \leq 2$ predomina la especie H_2L^+ , la especie HL es mayoritaria en el intervalo $4 \leq pH \leq 8$ y finalmente a $pH \geq 8,5$ predomina la especie L^- .

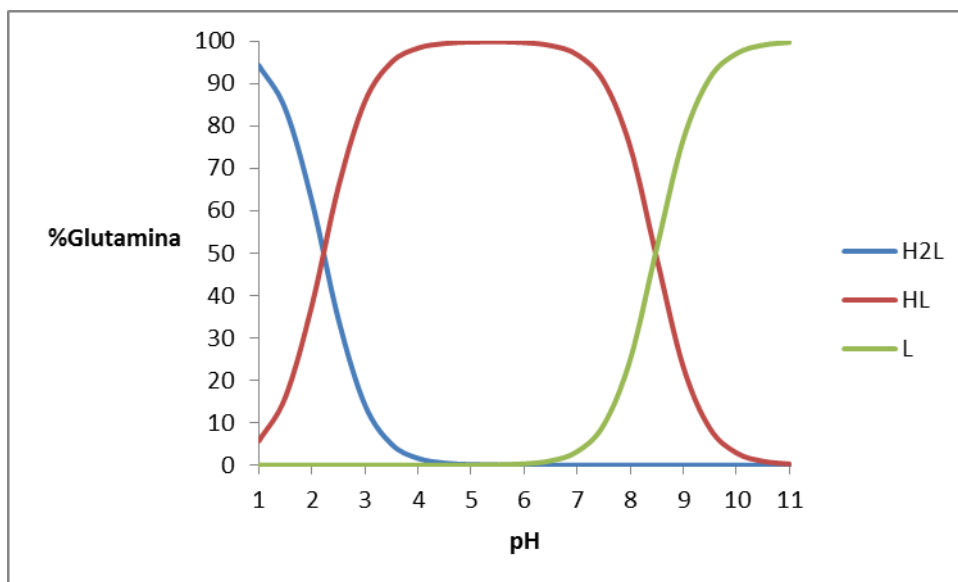


Figura 17. Diagrama de distribución para el sistema H^+ -glutamina en NaCl 1,0M a 25°C.

5.2.4. Sistema H^+ -triptófano, HL

En la **tabla 16**, se muestran los resultados obtenidos de las constantes de acidez para el sistema H^+ -triptófano, HL, en términos de $\log \beta_{p0r}$ y a partir de estos valores fueron calculados los correspondientes valores de pK_a .

Tabla 16. 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
$HL + H^+ \rightleftharpoons H_2L^+$	2,55(3)	2.55(3)
$HL \rightleftharpoons L^- + H^+$	-9,09(2)	9.09(2)
Dispersión $\sigma(Z_L)$	0,026	

En la **figura 18**, 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 16**. Se observa un excelente ajuste del modelo propuesto, acorde con el valor de $\sigma(Z_L)$ obtenido.

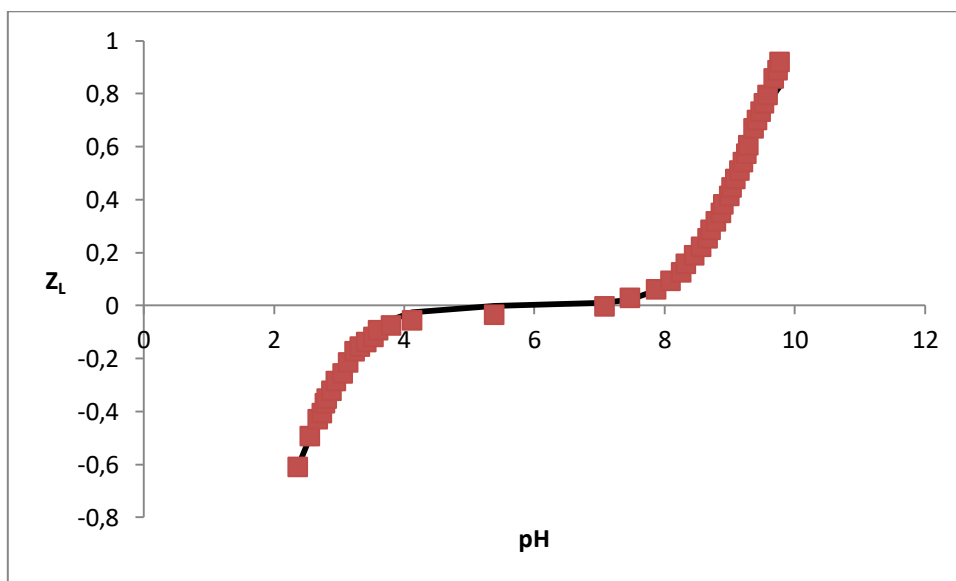


Figura 18. Gráfica de $Z_L(pH)$, obtenida para el sistema H^+ –triptófano en NaCl 1,0M a 25°C.

Lo anterior, muestra los datos de $Z_L(pH)$, a $pH \leq 3$ tiende a -1 indicando la presencia de la especie protonada H_2L^+ . En el intervalo $4 \leq pH \leq 8$ se observan los valores de $Z_L=0$, lo que muestra que la especie zwitteriónica HL. A $pH \geq 8$, la especie pierde un protón para formar el ion L^- .

Empleando los valores de la **tabla 16**, fue construido el diagrama de distribución de especies para este sistema, **figura 19**. Se puede observar que a $pH \leq 1,5$ la especie H_2L^+ es la más abundante, en el intervalo $2 \leq pH \leq 10$ la especie HL es mayoritaria, y finalmente a $pH \geq 8$ predomina la especie L^- . Los puntos de corte entre las curvas representan los valores de pK_a dados en la **tabla 16**.

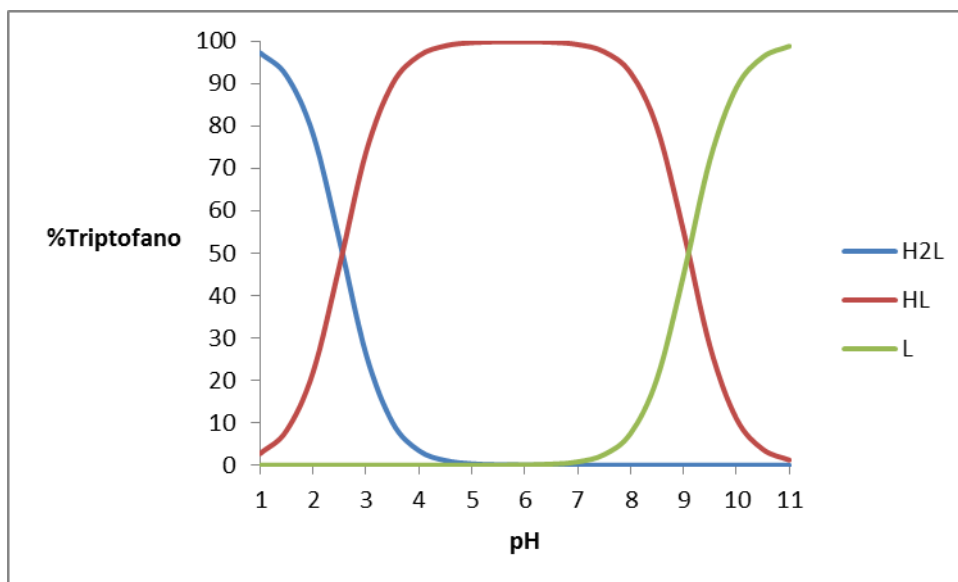


Figura 19. Diagrama de distribución para el sistema H^+ -triptófano en NaCl 1,0M a 25°C.

5.3. Sistemas H^+ -Ni(II)-ligando

Los datos obtenidos para el estudio de los sistemas H^+ -Ni(II)-ligando, fueron analizados mediante el programa computacional de mínimos cuadrados LETAGROP^[76], minimizando la función $Z_B(pH)$, donde Z_B representa el número promedio de moles de protones disociados por mol de metal. Fueron empleadas varias relaciones Ni:ligando, $R = 1:1; 1:2; 1:4$.

5.3.1. Sistema H^+ -Ni(II)-arginina (HL)

En la **tabla 17** se muestra el modelo que mejor ajustó los datos experimentales.

Tabla 17. Constantes de formación de los complejos formados del sistema $\text{H}^+ - \text{Ni(II)} - \text{arginina (HL)}$, en NaCl 1,0M a 25°C.

Equilibrios	$\log \beta_{\text{pqr}}$
$\text{Ni}^{2+} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{Ni(HL)}^{2+}$	5,3(2)
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{HL} \rightleftharpoons \text{Ni(HL)}_2^{2+}$	10,63(7)
$\text{Ni}^{2+} + 3\text{HL} \rightleftharpoons \text{Ni(HL)}_3^{2+}$	14,69(7)
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{HL} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ni(H}_3\text{L}_2)^{3+}$	17,24(6)
Dispersión $\sigma(\text{Z}_\text{B})$	0,049

En la **figura 20**, se muestra el gráfico de la función $\text{Z}_\text{B}(\text{pH})$, 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 17**, 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 las especies binarias y ligando libre.

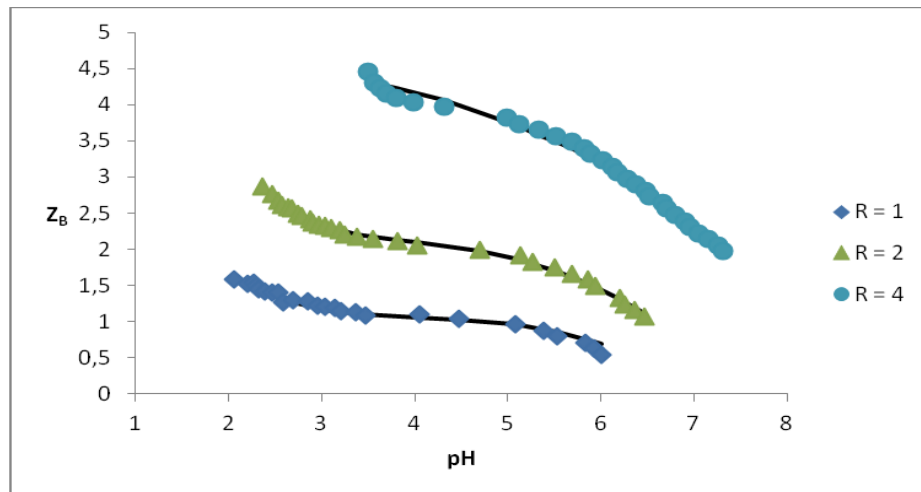


Figura 20. Gráfica de $\text{Z}_\text{B}(\text{pH})$ del sistema $\text{H}^+ - \text{Ni(II)} - \text{arginina}$, para las diferentes relaciones R , en NaCl 1,0M a 25°C.

A partir de los datos que aparecen en la **tabla 17**, fueron construidos los diagramas de distribución de especies para cada una de las relaciones **R** utilizadas, **figura 21**.

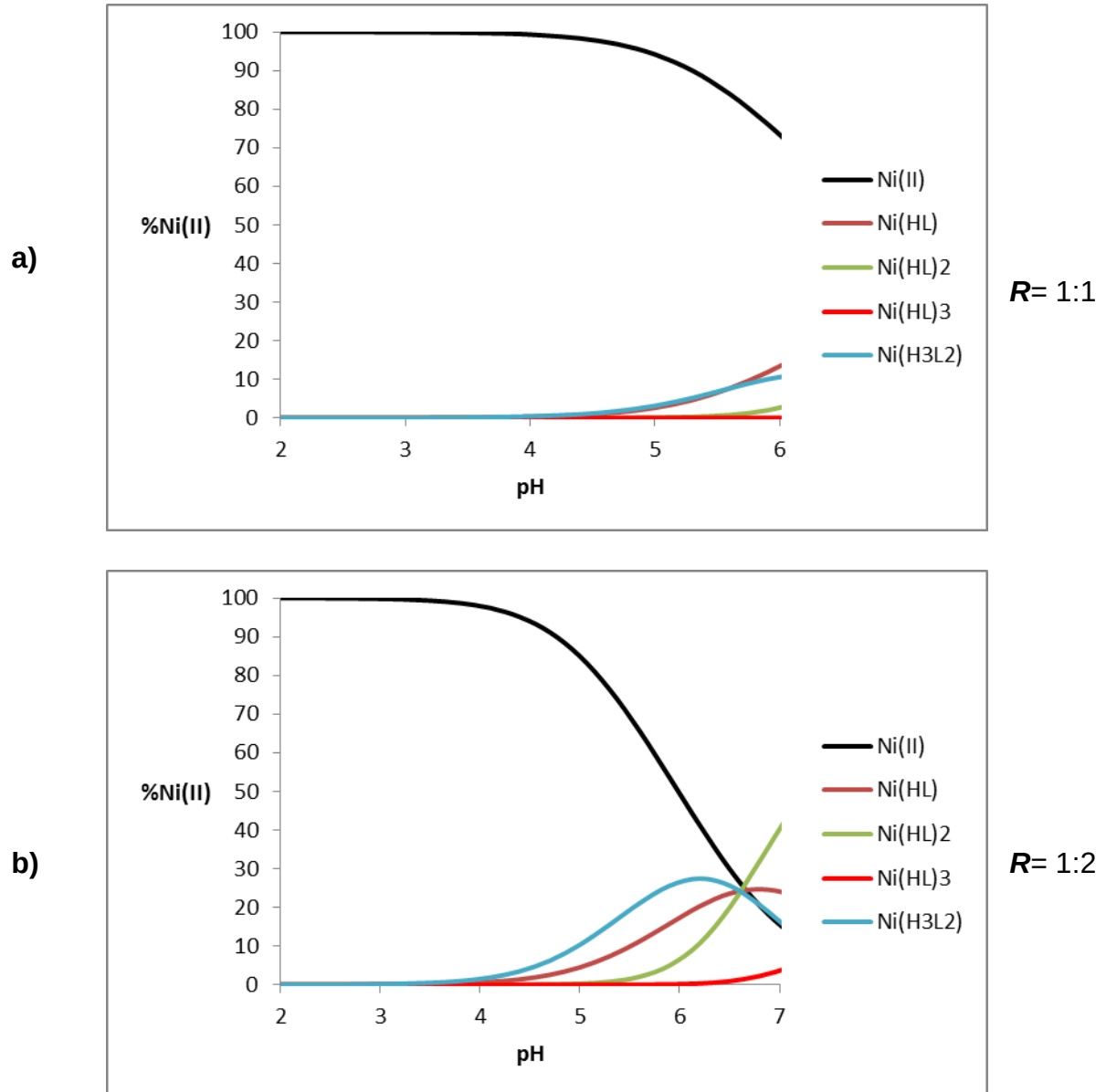


Figura 21. Diagramas de distribución de especies del sistema H^+ –Ni(II)–arginina (HL) para las relaciones **R** (a) 1:1, b) 1:2 y c) 1:4), en NaCl 1,0M a 25°C. Las cargas de los complejos son omitidas por brevedad.

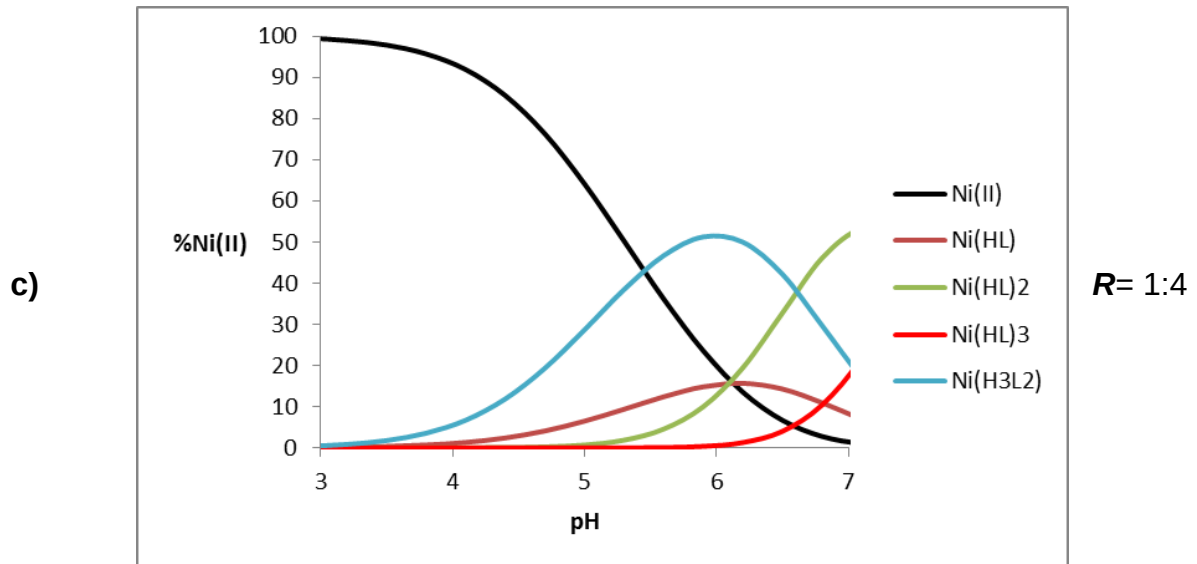


Figura 21. Continuación...

Se puede observar una gran cantidad de metal libre. Todas las especies incrementan su concentración al incrementar la cantidad de ligando.

5.3.2. Sistema $H^+ - Ni(II) - \text{asparagina (HL)}$

En la **tabla 18** se muestra el modelo que mejor ajustó los datos experimentales.

Tabla 18. Constantes de formación de los complejos formados del sistema $H^+ - Ni(II) - \text{asparagina (HL)}$ en NaCl 1,0M a 25°C.

Equilibrios	$\log \beta_{pqr}$
$Ni^{2+} + HL \rightleftharpoons NiL^+ + H^+$	-3,16(5)
$Ni^{2+} + 2HL \rightleftharpoons NiL_2 + 2H^+$	-7,07(5)
$Ni^{2+} + 3HL \rightleftharpoons NiL_3^- + 3H^+$	-12,10(6)
Dispersión $\sigma(Z_B)$	0,058

En la **figura 22**, se muestra el gráfico de $Z_B(pH)$ para todas las 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 18**, y los datos experimentales. Se observan las curvas para las relaciones $R=1:1$, $1:2$ y $1:4$. Las curvas de las tres relaciones R tienden a superponerse hasta pH cercanos a 7 y luego la curva de la relación $R=1:4$ se separa.

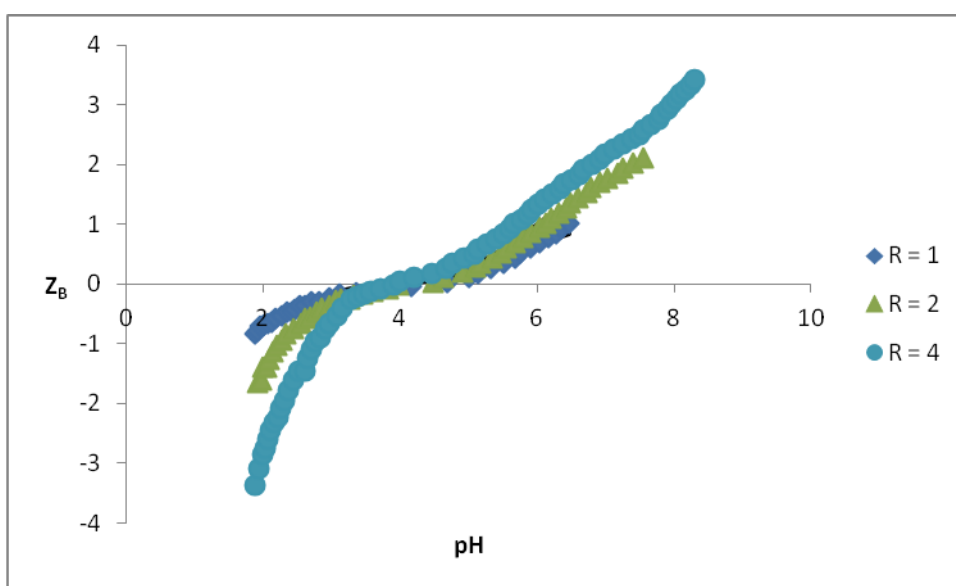


Figura 22. Gráfica de $Z_B(pH)$ del sistema $H^+-Ni(II)$ -asparagina, para las diferentes relaciones R , en NaCl 1,0M a 25°C.

A partir de los datos que aparecen en la **tabla 18**, fueron construidos los diagramas de distribución de especies para cada una de las relaciones R utilizadas, **figura 23**.

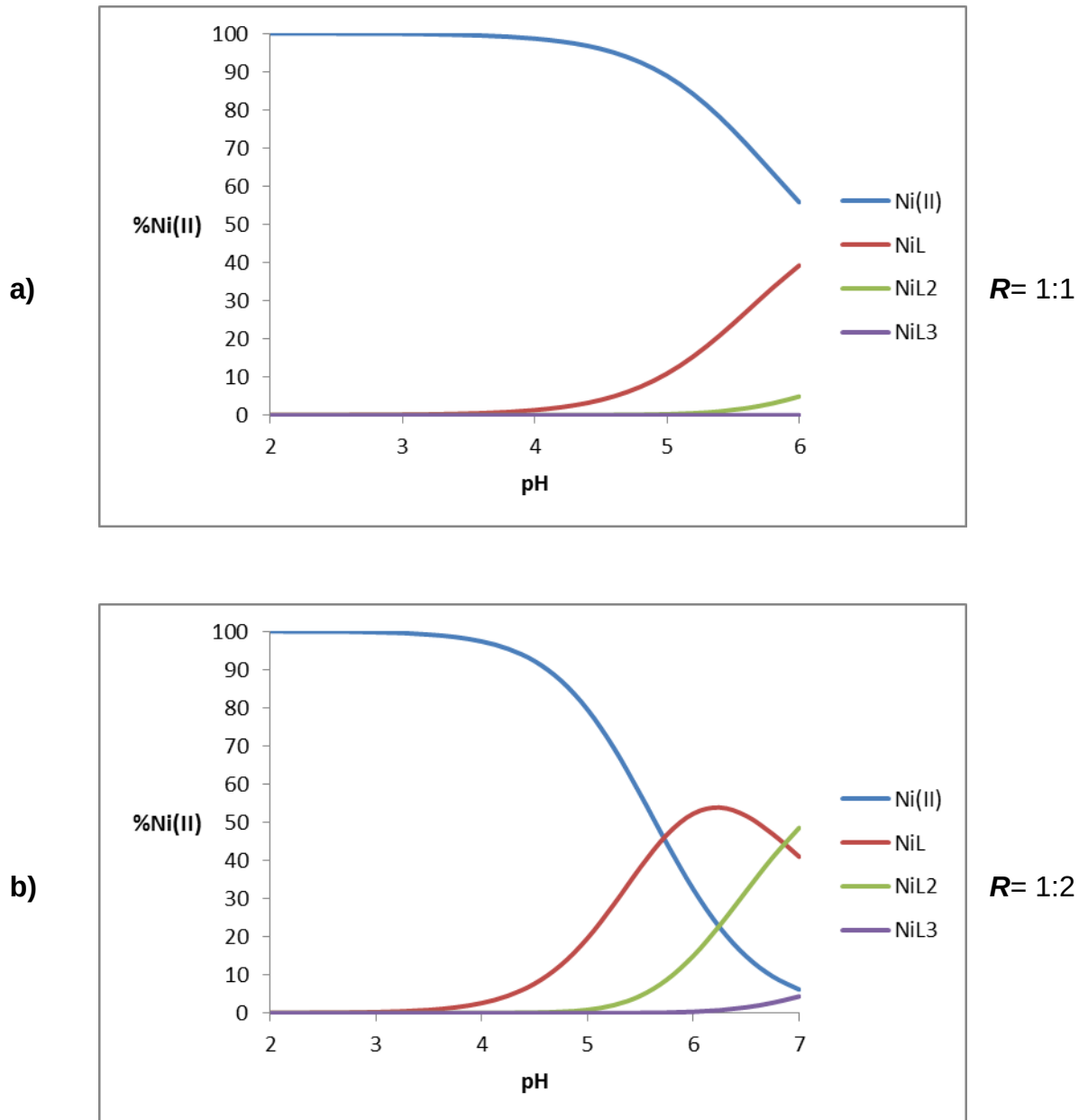


Figura 23. Diagramas de distribución de especies del sistema H^+ –Ni(II)–asparagina (HL) para las diversas relaciones R (a) 1:1, b) 1:2 y c) 1:4, en NaCl 1,0M a 25°C

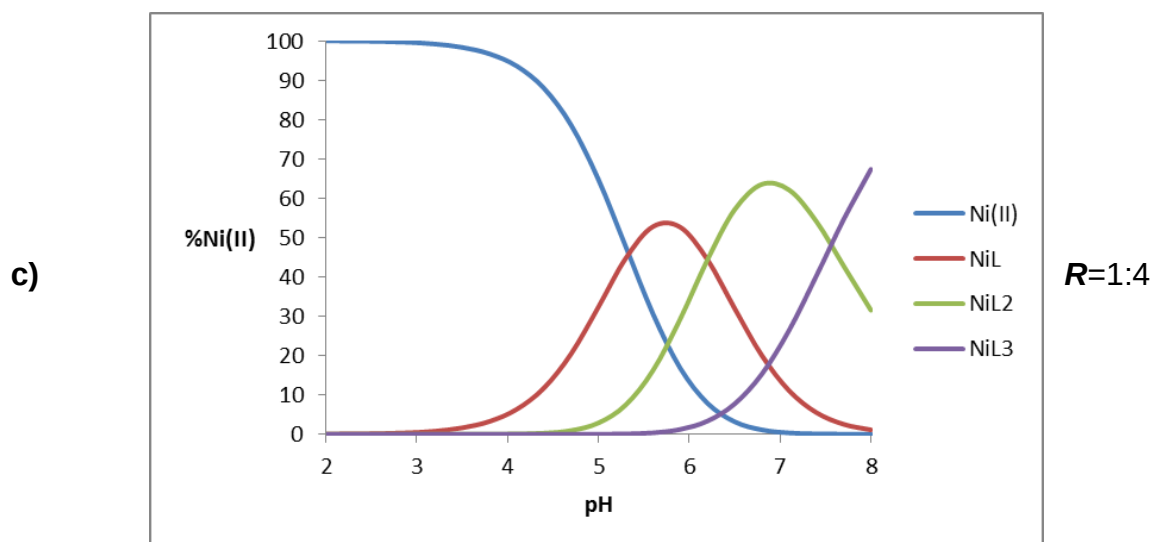


Figura 23. Continuación....

Se puede observar una gran cantidad de metal libre. Todas las especies incrementan su concentración al incrementar la cantidad de ligando.

5.3.3. Sistema H^+ –Ni(II)–glutamina (HL)

En la **tabla 19** se muestra el modelo que mejor ajustó los datos experimentales.

Tabla 19. Constantes de formación de los complejos formados del sistema H^+ –Ni(II)–glutamina (HL) en NaCl 1,0M a 25°C.

Equilibrios	$\log \beta_{pqr}$
$Ni^{2+} + HL \rightleftharpoons NiL^+ + H^+$	-3,45(5)
$Ni^{2+} + 2HL \rightleftharpoons NiL_2 + 2H^+$	-7,91(8)
$Ni^{2+} + 3HL \rightleftharpoons NiL_3^- + 3H^+$	-13,7(1)
$Ni^{2+} + HL + H_2O \rightleftharpoons NiL(OH) + 2H^+$	-10,49(6)
$Ni^{2+} + HL + H_2O \rightleftharpoons NiL(OH)_2^- + 3H^+$	-20,9(1)
Dispersión $\sigma(Z_B)$	0,066

En la **figura 24**, se muestra el gráfico de los datos de $Z_B(pH)$, para la diferentes relaciones R empleadas.

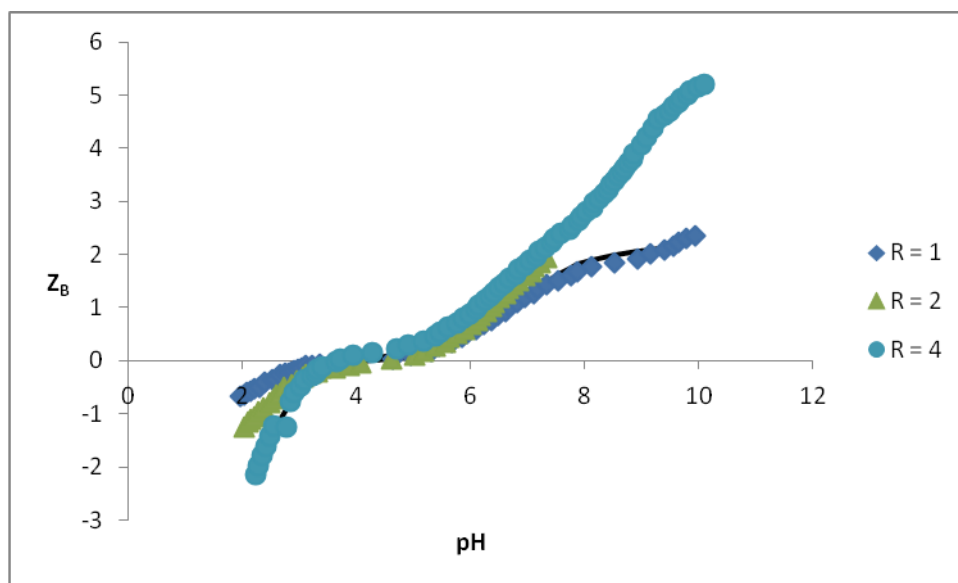


Figura 24. Gráfica de $Z_B(pH)$ del sistema $H^+-Ni(II)$ -glutamina, para las diferentes relaciones R , en NaCl 1,0M a 25°C.

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 19**, y los datos experimentales. Se observa un comportamiento similar al del sistema $H^+-Ni(II)$ -asparagina. Las curvas de las tres relaciones R tienden a superponerse hasta pH cercanos a 8 y luego se separan las curvas de las relaciones $R = 1:1$ y $R = 1:4$.

A partir de los datos que aparecen en la **tabla 19**, fueron construidos los diagramas de distribución de especies para cada una de las relaciones R utilizadas, **figura 25**.

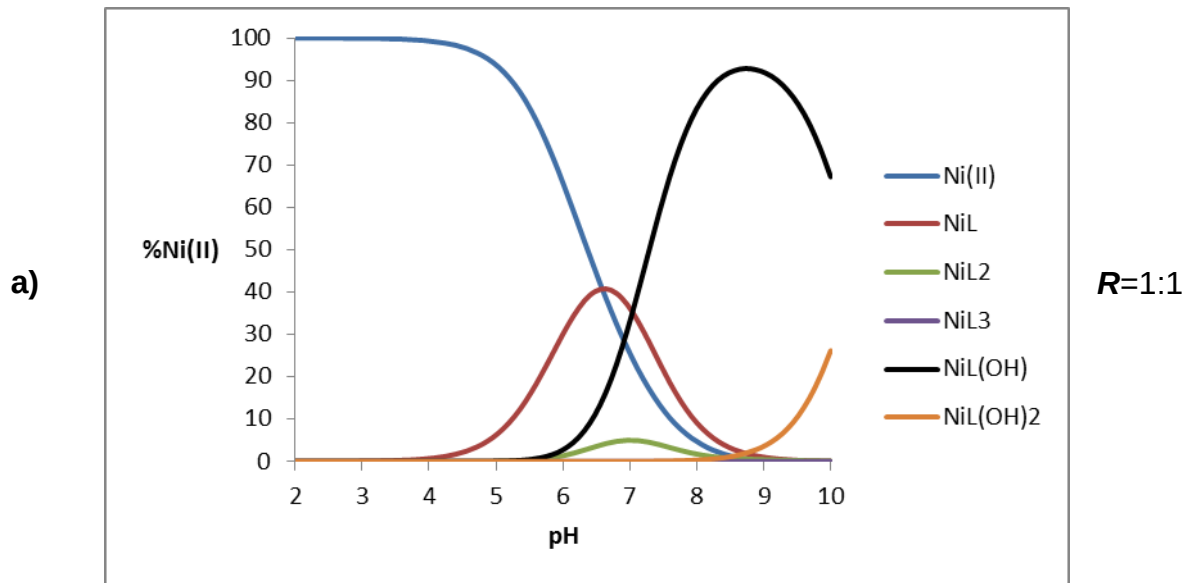
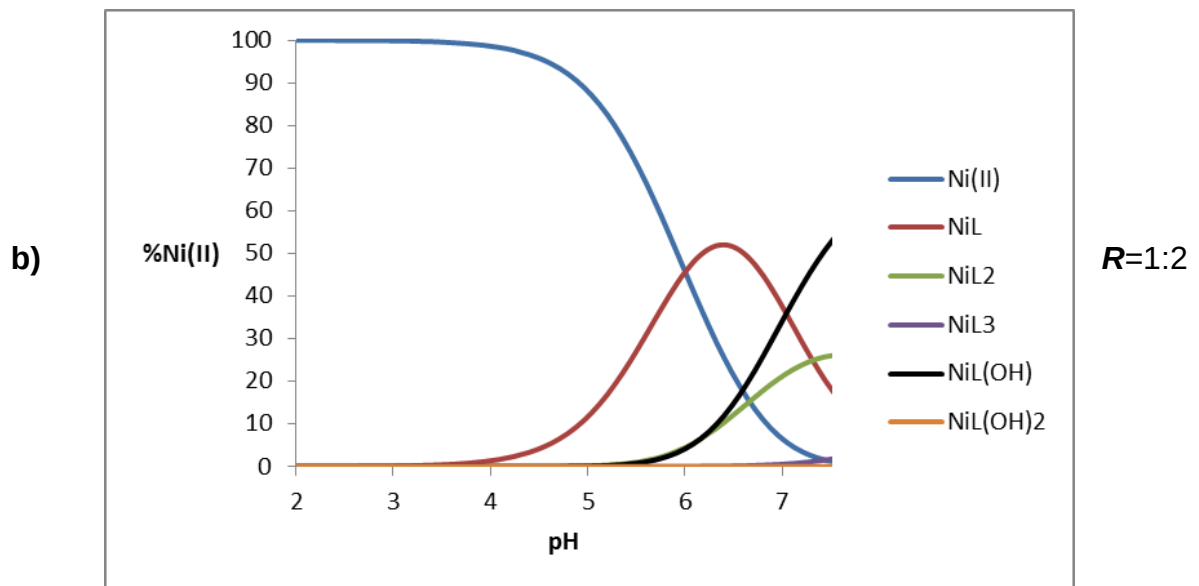


Figura 25. Diagramas de distribución de especies del sistema H^+ –Ni(II)–glutamina (HL) R (a) 1:1, b) 1:2 y c) 1:4), en NaCl 1,0M a 25°C.



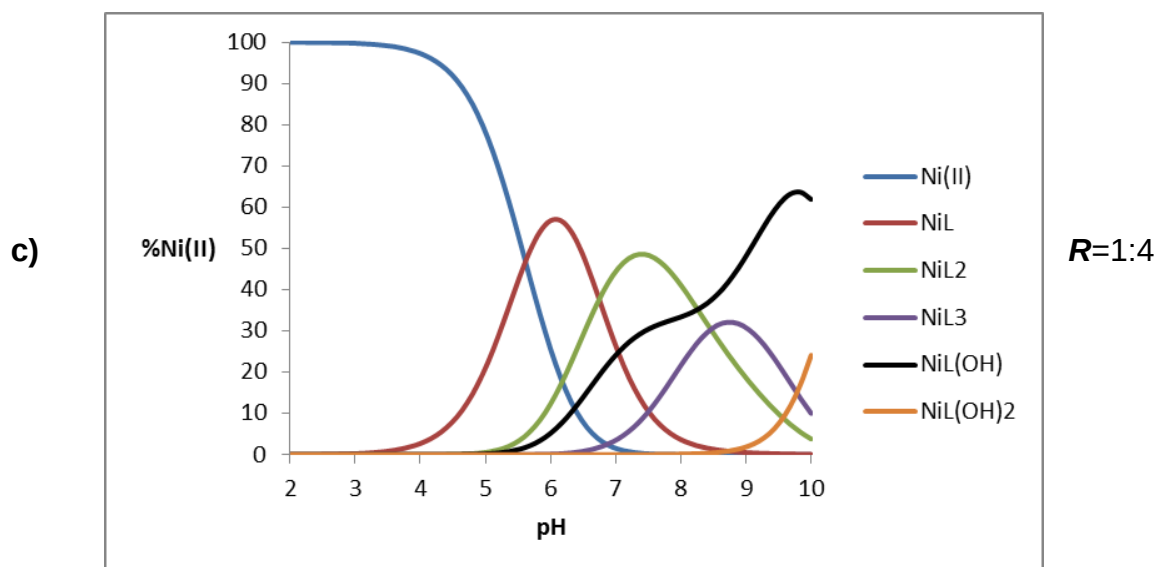


Figura 25. Continuación...

Se observa gran cantidad de metal libre en todas las relaciones. Las especies $[\text{NiL}]^+$ y NiL_2 aumentan su proporción al pasar de $R=1:1$ a las relaciones $R=1:2$ y $R=1:4$. La especie NiL_3^- se observa sólo en la relación $R=1:4$.

La hidroxoespecie NiL(OH) está presente en mayor proporción en la relación $R=1:1$, su cantidad disminuye al pasar a la relación $R=1:2$ pero aumenta para $R=1:4$. Finalmente, la hidroxoespecie $[\text{NiL(OH)}_2]^-$ disminuye su proporción al pasar de $R=1:1$ a $R=1:2$ pero vuelve a aumentar para la relación $R=1:4$.

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

En la **tabla 20** se muestra el modelo que mejor ajustó los datos experimentales.

Tabla 20. Constantes de formación de los complejos formados del sistema H^+ –Ni(II)–triptófano (HL) en NaCl 1,0M a 25°C.

Equilibrios	$\log \beta_{\text{pqr}}$
$\text{Ni}^{2+} + \text{HL} \rightleftharpoons \text{NiL}^+ + \text{H}^+$	-3,27(4)
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{HL} \rightleftharpoons \text{NiL}_2 + 2\text{H}^+$	-7,8(1)
$\text{Ni}^{2+} + 3\text{HL} \rightleftharpoons \text{NiL}_3^- + 3\text{H}^+$	-12,14(5)
$\text{Ni}^{2+} + \text{HL} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NiL}(\text{OH}) + 2\text{H}^+$	-10,23(4)
$\text{Ni}^{2+} + \text{HL} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NiL}(\text{OH})_2^- + 3\text{H}^+$	-20,2(1)
Dispersión $\sigma(\text{Z}_\text{B})$	0,050

En la **figura 26**, 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 20**, y los datos experimentales. Las tres curvas de las relaciones $R= 1:1$, $1:2$ y $1:4$ tienden a superponerse hasta pH cercanos a 6 y luego se separan.

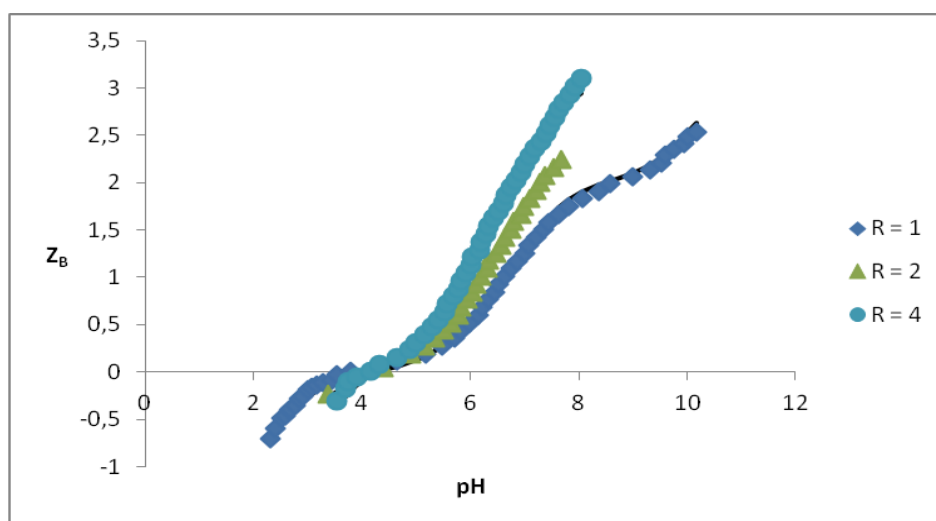


Figura 26. Gráfica de $\text{Z}_\text{B}(\text{pH})$ del sistema H^+ –Ni(II)–triptófano, para las diferentes relaciones R , en NaCl 1,0M a 25°C.

A partir de los datos que aparecen en la **tabla 20**, fueron construidos los diagramas de distribución de especies para cada una de las relaciones ***R*** utilizadas, **figura 27**.

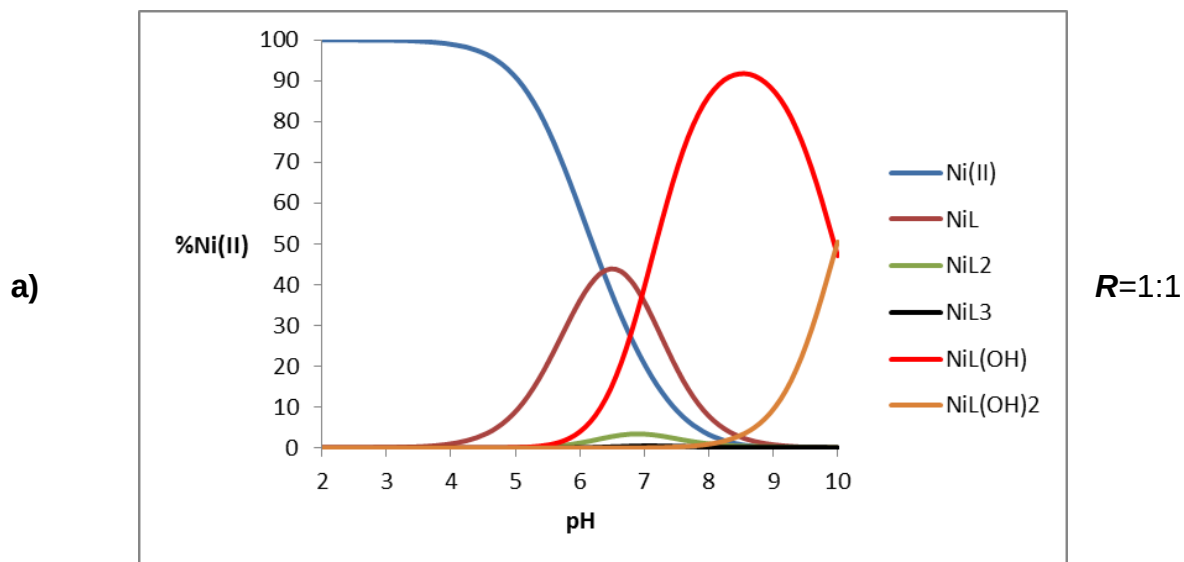
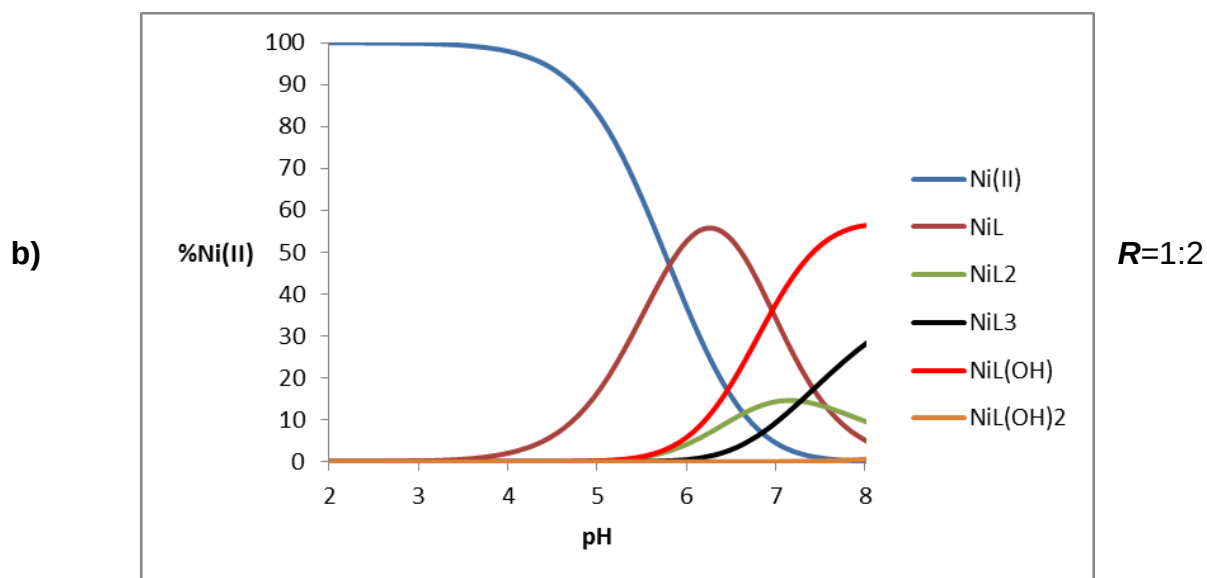


Figura 27. Diagramas de distribución de especies del sistema H^+ –Ni(II)–triptófano (HL) para ***R*** (a) 1:1, b) 1:2 y c) 1:4, en NaCl 1,0M a 25°C.



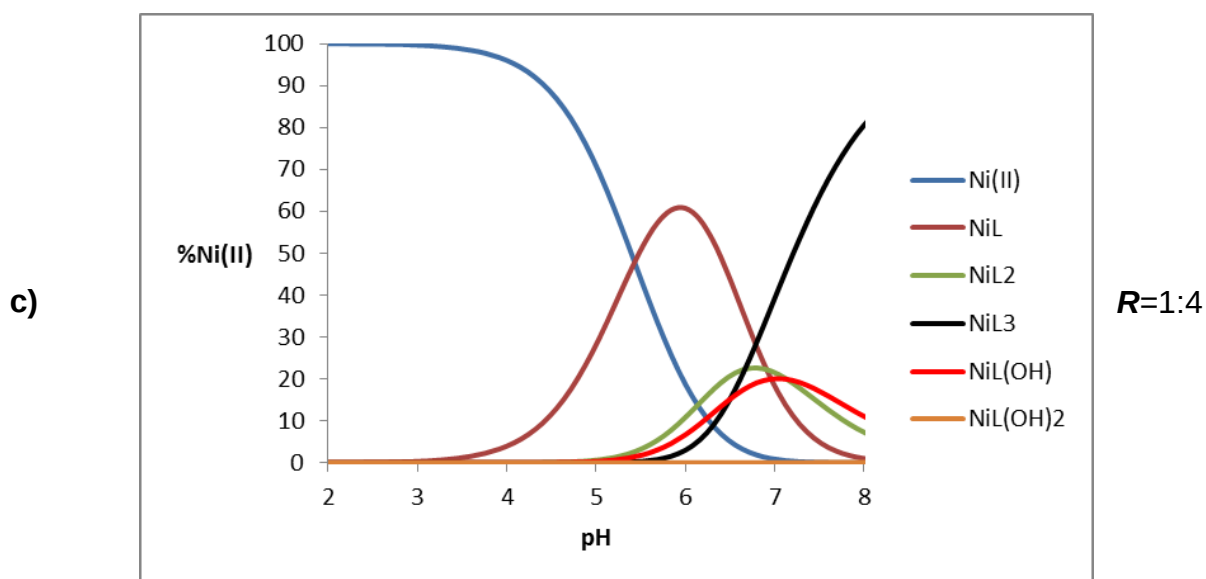


Figura 27. Continuación.....

De la figura anterior se observa una gran cantidad de metal libre en todas las relaciones R . Las especies $[\text{NiL}]^+$ y NiL_2 aumentan su cantidad al pasar de $R=1:1$ a $R=1:2$ y también para la relación $R=1:4$. El complejo $[\text{NiL}_3]^-$ aumenta su proporción al aumentar la cantidad de ligando, teniendo mayor concentración en la relación $R=1:4$.

La hidroxoespecie NiL(OH) disminuye su proporción al pasar de $R=1:1$ a $R=1:2$ y también al pasar a la relación $R=1:4$. Finalmente, la hidroxoespecie $[\text{NiL(OH)}_2]^-$ tiene su mayor proporción en la relación $R=1:1$ y disminuye totalmente en las relaciones restantes.

Tabla 21. Tabla comparativa de los complejos binarios formados en los sistemas H^+ –Ni(II)–ligando en NaCl 1,0M a 25°C

Complejos	$\log \beta_{pqr}$ Ni–arginina	$\log \beta_{pqr}$ Ni–asparagina	$\log \beta_{pqr}$ Ni–glutamina	$\log \beta_{pqr}$ Ni–triptófano
$[Ni(HL)]^{2+}$	5,3(2)	-	-	-
$[Ni(HL)]_2^{2+}$	10,63(7)	-	-	-
$[Ni(HL)_3]^{2+}$	14,69(7)	-	-	-
$[Ni(H_3L_2)]^{3+}$	17,24(6)	-	-	-
$[NiL]^+$	-	-3,16(5)	-3,45(5)	-3,27(4)
NiL_2	-	-7,07(5)	-7,91(8)	-7,8(1)
$[NiL_3]^-$	-	-12,10(6)	-13,7(1)	-12,14(5)
$NiL(OH)$	-	-	-10,49(6)	-10,23(4)
$[NiL(OH)_2]^-$	-	-	-20,9(1)	-20,2(1)
$\sigma(Z_B)$	0,049	0,058	0,066	0,050

6. CONCLUSIONES

- Fueron obtenidas las constantes de acidez y fueron calculados los valores de pK_a de los aminoácidos arginina, asparagina, glutamina y triptófano mediante medidas de $fem(H)$ en NaCl 1,0M a 25°C. Encontrándose los siguientes resultados; Arginina: $pK_{a1}= 2,10$, $pK_{a2}=9,12$, $pK_{a3}=11,14$. Asparagina: $pK_{a1}=2,18$, $pK_{a2}=8,77$. Glutamina: $pK_{a1}= 2,22$, $pK_{a2}=8,48$. Triptófano: $pK_{a1}= 2,55$, $pK_{a2}=9,09$.
- 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 binario $H^+-Ni(II)$ –arginina. El modelo que mejor ajustó a los datos experimentales fue: $[Ni(HL)]^{2+}$ ($\beta_{pqr}= 5,3(2)$), $[Ni(HL)_2]^{2+}$ ($\beta_{pqr}= 10,63(7)$), $[Ni(HL)_3]^{2+}$ ($\beta_{pqr}= 14,69(7)$), $[Ni(H_3L_2)]^{3+}$ ($\beta_{pqr}= 17,24(6)$), 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 binario $H^+-Ni(II)$ –asparagina. El modelo que mejor ajustó a los datos experimentales fue: $[NiL]^+$ ($\beta_{pqr}= -3,16(5)$), NiL_2 ($\beta_{pqr}= -7,07(5)$), $[NiL_3]^-$ ($\beta_{pqr}= -12,10(6)$), 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 binario $H^+-Ni(II)$ –glutamina. El modelo que mejor ajustó a los datos experimentales fue: $[NiL]^+$ ($\beta_{pqr}= -3,45(5)$), NiL_2 ($\beta_{pqr}= -7,91(8)$), $[NiL_3]^-$ ($\beta_{pqr}= -13,7(1)$), $NiL(OH)$ ($\beta_{pqr}= -10,49(6)$), $[NiL(OH)_2]^-$ ($\beta_{pqr}= -20,9(1)$), 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 binario $H^+-Ni(II)$ –triptófano. El modelo que mejor ajustó a los datos experimentales fue: $[NiL]^+$ ($\beta_{pqr}= -3,27(4)$), NiL_2 ($\beta_{pqr}= -7,8(1)$), $[NiL_3]^-$ ($\beta_{pqr}= -12,14(5)$), $NiL(OH)$ ($\beta_{pqr}= -10,23(4)$), $[NiL(OH)_2]^-$ ($\beta_{pqr}= -20,2(1)$), empleando medidas de $fem(H)$, en NaCl 1,0M a 25°C.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] F. Cotton, G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*. México: Editorial Limusa, S.A. de C.V., 1999.
- [2] E. M. Weeks, *Historia de los Elementos Químicos*. Barcelona: Imprenta Clarasó, (1949).
- [3] R. Hernández, "Estudios de formación de complejos de Níquel(II) con los aminoácidos: prolina, glicina, α -alanina Y β -alanina, mediante medidas de emf(H) en NaCl 1,0 M a 25 °C," Facultad de Ciencias UCV, Caracas, TEG (2010).
- [4] J. Emsley. (2017, Septiembre) Nature's Building Blocks. [Online].
<http://www.lenntech.com/espanol/tabla-peiodica/Ni.htm>
- [5] N.V. Sidgwick, *Los elementos químicos y sus compuestos*, 1st ed. Madrid: Editorial Aguilar, S.A., (1956).
- [6] G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, Segunda ed. México: Editorial Pearson Educación, (2000).
- [7] A. Linares, "Complejos ternarios de níquel (II) con 8-hidroxiquinolina y los aminoácidos Gly, Pro, α -Ala Y β -Ala," Universidad Simón Bolívar, TEG 2016.
- [8] Grenács Á., Sanna D., Sóvágó I., *Copper(II) and nickel(II) binding sites of peptide containing adjacent histidyl residues. J. Inorg. Biochem. 151, 87- 93., (2015).*
- [9] Türkel N., *Stability Constants of Mixed Ligand Complexes of Nickel(II) with Adenine and Some Amino Acids. Hindawi Publishing Corporation, Bioinorganic Chemistry and applications. 1-9., (2015).*
- [10] Jayamani A., Sengottuvelan, Kang S., Kim Y., "Studies on nucleic acid/protein interaction, molecular docking and antimicrobial properties of mononuclear nickel(II) complexes of piperazine based Schiff base. Inorg. Chem. Commun. 48,147–152.," (2014).
- [11] Soldevila-Barreda J., Sadler P., "Approaches to the design of catalytic metallodrugs.

- Curr. Opin. Chem. Biol. 25, 172-183. , (2015).
- [12] El-Sherif A., Shoukry M., Abobakr L., "Bivalent transition metal complexes of cetirizine: Spectroscopic, equilibrium studies and biological activity". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 112, 290-300, (2013).
- [13] F. Cotton, G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*. México: Editorial Limusa, S.A. de C.V., (1999).
- [14] J. Peñuela, "Estudios de la hidrólisis y la formación de complejos de Níquel(II) con los ácidos oxálico y malónico en solución acuosa (NaCl 1.0 M, 25 °C)," Facultad de Ciencias UCV, Caracas, TEG (2009).
- [15] J. A. Bolzan, *An. Asoc. Quím. Argent.* 52, 183., (1964).
- [16] D. D. Perrin, *J. Chem. Soc.*, 3644., (1964).
- [17] K. A. Burkov, *Acta Chem. Scand*, 19, 14., (1965).
- [18] H. Ohtaki, G. Biederman, *Bull. Chem. Japan*, 44, 1822., (1971).
- [19] Gayer y Garret, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 2973., (1949).
- [20] 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)," Facultad de Ciencias UCV, Caracas, TEG (2010).
- [21] G. B. Kolski, N. K. Kildahl, D. W Margerum, *Inorg. Chem.*, 8, 1211., (1969).
- [22] T. Kawai, Otsuka H., Ohtaki H., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 3753., (1973).
- [23] Lehninger, *Bioquímica*, 7th ed. Barcelona, España: Ediciones Omega, (1983).
- [24] D. Klein, *Química Orgánica*. Madrid, España: Editorial Médica Panamericana, (2012).
- [25] Lehninger, *Bioquímica y las Bases Moleculares de la Estructura y Función Celular*. Barcelona: Editorial Omega, (1973).
- [26] M. Carrillo, "Estudio de formación de los complejos de Vanadio (V) con la arginina (KCl 3.0 M, 25 °C)," Facultad de Ciencias UCV, Caracas, TEG (2010).

- [27] G. Correia, "Estudio de formación de Complejos de valencia mixta de Vanadio (IV,V) con Arginina mediante medidas de fuerzas electromotrices, emf (H) (KCl 3.0 M, 25 °C)," Facultad de Ciencias UCV, Caracas, TEG (2012).
- [28] Barbul A., *Arginine: biochemistry, physiology an therapeutic implications. Journal of Prenteral and Enteral Nutrition.*, (1986).
- [29] Suchner U., Heyland DK., Peter K., *Immune-modulatory actions of arginine in the critically ill. British Journal of Nutrition.*, (2002).
- [30] Moncada S., Palmer RMJ., Higgs EA., *Nitric oxide: physiology, patophysiology and pharmacology.*, (1991).
- [31] R. Horton, Laurence A. Moran, Raymonds S. Ochs, *Bioquímica*. Méxcio: Prentice Hall Hispanoamérica, (1995).
- [32] 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).
- [33] G. Briceño. (2017, Octubre) Euston. [Online]. www.euston96.com/asparagina/
- [34] E. Botari, M. Festa, *Chem Speciation Biovail*, 8, 75., (1996).
- [35] V. Brumas, N. Allie, G. Berthon, *J. Inorg. Biochem*, 52, 287., (1993).
- [36] G. Berthon, B. Hacht, M-J. Blais, P. May, *Inorg. Chim. Acta*, 125, 219., (1986).
- [37] Phyllis A. Balch, "Prescription for Nutritional Healing," (2006).
- [38] S. Hansen, *Entdeckung der Aminosauen*. Berlin, (2015).
- [39] Keast D., Arstein D., *Depression of plasma glutamine concentration after excercise stress and its possible influence on the immune system.*, (1995).
- [40] G. Berthon, *Pure & Applied Chem*, 67, 1117., (1995).
- [41] T. Kruck, B. Sarkar, *Can J. Chem.*, 51, 3549, 3555., (1973).
- [42] A. Cole, C. Furnival, Z-X Huang, D. Jones, *Inorg. Chem. Acta*, 108, 165., (1985).
- [43] A. Serretti, F. Bennedetti, *Progress in Neuro-Psychopharmacology & Biological*

Psychiatry., (2005).

- [44] 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, Caracas, (2015).
- [45] M. Khaledi, A. Rodgers, *Anal. Chim. Acta*, 239, 121., (1990).
- [46] N. Vlasova, N. Davidenko, *Zhur. Neorg. Khim*, 30, 1738 (E, 988)., (1985).
- [47] E. Clarke, A. Martell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 911., (1970).
- [48] S. Pelletier, *Thesis, Univ. Paris.*, (1960).
- [49] A. Albert, *Biochemistry J.*, 50, 690., (1952).
- [50] I. Ahmed, O. El-Roudi, A. Boraei, *J. Chem. Eng. Data*, 41, 386., (1996).
- [51] E. Bottari, M. Festa, *Ann. Chim. (Rome)*, 86, 133., (1996).
- [52] A. Baxter, D. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 1123., (1974).
- [53] R. Graham, D. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 1123., (1974).
- [54] Zhong Shan, Yang Weida, *Chem. J. of Chin. Univ.*, 29., (1980).
- [55] J. Ritsma, G. Wiegers, F. Jellinek, *Rec. Trav. Chim.*, 84, 1577., (1965).
- [56] N. Li, E. Doody, J. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 5901., (1958).
- [57] R. Tewari, M. Srivastava, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 2441, 3044., (1973).
- [58] D. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 1064., (1973).
- [59] A. Cole C. Furnival, Z-X Huang, D. Jones, *Inorg. Chim. Acta*, 108, 165., (1985).
- [60] V. Manjula, P. Bhattacharya, *Indian J. Chem.*, 294, 400., (1990).
- [61] D. Williams, *J. Chem. Soc. (A)* 1550., (1970).
- [62] J. Blackburn, M. Jones, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 1605., (1973).
- [63] O. Weber, V. Simeon, *Biochim. Biophys. Acta*, 244., (1971).
- [64] G. Reddy, S. Satyanarayana, K. Reddy, *Indian. J. Chem.*, 28A, 337., (1989).
- [65] A. Rao, P. Venkataiah, M. Mohan, *J. Coord. Chem.*, 20., (1989).

- [66] J. Orenburg, B. Fischer, H. Siget, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **42**, 785., (1980).
- [67] P. Manorik, E. Blizneukova, M. Fedorenko, *Zhur. Neorg. Khim.*, **33**, 977(549)., (1988).
- [68] G. Biedermann y L. G. Sillén, *Arkiv Kemi* **5**, 425., 1953.
- [69] G. Biedermann y L. G. Sillén, *Arkiv Kemi* **5**, 425., (1953).
- [70] F. Basolo, R. Johnson, *Química de los compuestos de coordinación.*: Editorial Reverté, S.A., (1976).
- [71] A. Pamphile, "Seminario de Investigación," Escuela de Química, Facultad de Ciencias UCV, (2009).
- [72] A. Serio, "Disociación de los vanadatos en medio alcalino por medio de medidas de emf(H)," Facultad de Ciencias UCV, TEG (1986).
- [73] F. Rossotti y H. Rossotti, *The Determination of Stability Constants*. Londres: Mac Graw Hill, (1961).
- [74] Y. Hernández, "Estudio de los complejos de Vanadio (III) y acetilacetona por medio de medidas emf(H) y UV-VIS / EMF(H) en KCl 3.0 M y a 25 °C," Facultad de Ciencias UCV, Caracas, TEG (2007).
- [75] L. G. Sillén, *Master Variables and Activity Scales, en Advances in Inorganic Chemistry Series*, **65** (3), 45., (1967).
- [76] L. G. Sillén, O. Warquist, *Arkiv Kemi*, **31**, 315., (1962).

8. ANEXOS

❖ Estudio del sistema H^+ -arginina

✓ Experimento 1

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	342,4	10,0	303,1
2,0	336,7	12,0	287,8
4,0	329,8	14,5	229,7
6,0	322,5	E_0 preliminar 402,466388	
8,0	313,8		

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	pH	Htot	Z	Z*
0	291,3	1,9017	24,1869	-1,6429	-1,6137
1	286,7	1,9728	21,4421	-1,5568	-1,5743
1,5	283,6	2,0212	20,1145	-1,5441	-1,5469
2	280,6	2,0683	18,8154	-1,5136	-1,5199
2,5	277,4	2,1191	17,5439	-1,481	-1,4907
3	274	2,1734	16,2993	-1,444	-1,4595
3,5	270	2,2378	15,0805	-1,4143	-1,423
4	266,2	2,2993	13,8869	-1,3631	-1,3888
4,5	261	2,3841	12,7177	-1,3338	-1,3435
5	255,1	2,4809	11,572	-1,2971	-1,2952
5,3	250,9	2,5502	10,8957	-1,2751	-1,2631
5,6	247,6	2,6048	10,2275	-1,2295	-1,2394
5,8	243,8	2,668	9,7864	-1,2178	-1,214
6	240,6	2,7212	9,3488	-1,1922	-1,1941
6,2	235,8	2,8011	8,9147	-1,1785	-1,1669
6,4	231,1	2,8796	8,484	-1,1559	-1,1432
6,6	226,1	2,9633	8,0567	-1,1286	-1,1212
6,8	220,2	3,0623	7,6327	-1,1002	-1,0989
6,9	216,1	3,1311	7,4219	-1,0887	-1,0857
7	211,2	3,2135	7,2119	-1,0774	-1,0719

7,1	204,9	3,3195	7,0028	-1,0669	-1,0572
7,2	200,7	3,3903	6,7945	-1,0467	-1,0491
7,3	191	3,5538	6,587	-1,0356	-1,0342
7,4	175	3,8238	6,3803	-1,0249	-1,0187
7,5	160,1	4,0754	6,1743	-1,0038	-1,0105
7,6	110	4,9221	5,9692	-0,9837	-1,0015
7,7	-3,9	6,8475	5,7649	-0,9538	-0,9947
7,8	-42	7,4916	5,5613	-0,9219	-0,9771
7,9	-60,2	7,7993	5,3585	-0,8901	-0,9546
8	-82,4	8,1745	5,1565	-0,8583	-0,8984
8,1	-94,4	8,3774	4,9552	-0,8266	-0,8469
8,2	-101,5	8,4974	4,7548	-0,7948	-0,8073
8,3	-107,8	8,6039	4,555	-0,7631	-0,766
8,4	-113,3	8,6969	4,3561	-0,7314	-0,7251
8,5	-117,7	8,7713	4,1578	-0,6996	-0,6893
8,6	-120,4	8,8169	3,9604	-0,6679	-0,6661
8,7	-124,5	8,8862	3,7636	-0,6362	-0,6291
8,8	-128,9	8,9606	3,5676	-0,6046	-0,5875
8,9	-131,1	8,9978	3,3724	-0,5728	-0,5661
9	-135,1	9,0654	3,1779	-0,5412	-0,5264
9,1	-139,2	9,1347	2,9841	-0,5097	-0,4851
9,2	-143,2	9,2023	2,791	-0,4783	-0,4446
9,4	-147,2	9,27	2,407	-0,415	-0,4044
9,5	-150,9	9,3325	2,216	-0,3837	-0,3678
9,6	-154,5	9,3934	2,0258	-0,3525	-0,3329
9,7	-158,6	9,4627	1,8363	-0,3214	-0,2945
9,9	-164,3	9,559	1,4593	-0,2591	-0,2435
10	-167,3	9,6098	1,2718	-0,2281	-0,218
10,2	-171,5	9,6808	0,899	-0,1658	-0,1839
10,4	-179,2	9,8109	0,5289	-0,1055	-0,1256
10,5	-183,8	9,8887	0,3448	-0,0763	-0,0932
10,6	-188,6	9,9698	0,1614	-0,0477	-0,0609
10,7	-192,3	10,0324	-0,0213	-0,0189	-0,0367
10,8	-199,2	10,149	-0,2033	0,006	0,0077
10,9	-202	10,1963	-0,3847	0,0344	0,0257
11	-207,2	10,2842	-0,5655	0,0589	0,0595
11,1	-213,4	10,3891	-0,7456	0,0796	0,1015
11,2	-219,4	10,4905	-0,925	0,0978	0,1447

✓ Experimento 2

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	343,6	10,0	303,7
2,0	337,4	12,0	287,8
4,0	330,6	14,0	254,6
6,0	323,1	14,5	225
8,0	314,4	E₀ preliminar	403,747253

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	pH	Htot	Z	Z*
0	292	1,901	24,1425	-1,6337	-1,6141
1	287,1	1,9793	21,3987	-1,5735	-1,5706
1,5	284,5	2,0211	20,0715	-1,5377	-1,5469
2	281,6	2,068	18,7729	-1,5066	-1,52
2,5	278,5	2,1184	17,5019	-1,4729	-1,4911
3	275	2,1754	16,2577	-1,4425	-1,4583
3,5	271,1	2,2394	15,0394	-1,4113	-1,4221
3,8	268,7	2,2788	14,3205	-1,3867	-1,4001
4	267	2,3068	13,8462	-1,37	-1,3847
4,2	264,6	2,3464	13,3758	-1,3695	-1,3633
4,5	262	2,3895	12,6774	-1,3354	-1,3408
4,8	258,5	2,4476	11,9874	-1,3157	-1,3113
5	256,2	2,4858	11,5321	-1,2967	-1,2928
5,3	251,9	2,5574	10,856	-1,2762	-1,2599
5,5	249,2	2,6024	10,4098	-1,2538	-1,2404
5,8	244,2	2,6859	9,7471	-1,2254	-1,2071
6	240,8	2,7428	9,3097	-1,2007	-1,1864
6,2	236,5	2,8149	8,8758	-1,1802	-1,1625
6,5	228,5	2,9492	8,2312	-1,1488	-1,1247
6,7	222,1	3,0568	7,8057	-1,1243	-1,1
6,8	217,1	3,141	7,5942	-1,1173	-1,0839
6,9	214,4	3,1865	7,3835	-1,0968	-1,0762
7	207,9	3,2961	7,1736	-1,0884	-1,0602
7,1	203,7	3,3669	6,9646	-1,0688	-1,0516
7,2	193,4	3,5407	6,7563	-1,0599	-1,0352

7,3	177,8	3,8041	6,5489	-1,0494	-1,0195
7,4	164,7	4,0254	6,3422	-1,0278	-1,0118
7,7	-10,2	6,9819	5,727	-0,9475	-0,9928
7,8	-51	7,6716	5,5235	-0,9157	-0,9657
7,9	-70,3	7,9978	5,3208	-0,8839	-0,93
8	-83,7	8,2244	5,1189	-0,8521	-0,8874
8,1	-92,3	8,3697	4,9177	-0,8203	-0,8492
8,2	-99,5	8,4915	4,7173	-0,7886	-0,8095
8,3	-105,3	8,5895	4,5176	-0,7568	-0,772
8,4	-111,6	8,696	4,3187	-0,7251	-0,7255
8,5	-116	8,7704	4,1206	-0,6934	-0,6898
8,7	-123,3	8,8938	3,7265	-0,6299	-0,6249
8,8	-126,6	8,9496	3,5306	-0,5982	-0,5938
8,9	-130	9,007	3,3354	-0,5666	-0,5607
9	-133,6	9,0679	3,141	-0,535	-0,5249
9,1	-136,9	9,1237	2,9472	-0,5034	-0,4917
9,2	-140,4	9,1829	2,7542	-0,4719	-0,4563
9,3	-143,6	9,237	2,5619	-0,4404	-0,424
9,4	-146,3	9,2826	2,3703	-0,4089	-0,397
9,5	-149,4	9,335	2,1795	-0,3775	-0,3663
9,6	-152,6	9,3891	1,9893	-0,3461	-0,3353
9,7	-154,3	9,4178	1,7998	-0,3146	-0,3192
9,9	-160,9	9,5294	1,423	-0,2524	-0,2588
10	-164,2	9,5852	1,2356	-0,2214	-0,2303
10,2	-171	9,7001	0,8629	-0,16	-0,1748
10,3	-175	9,7678	0,6776	-0,1299	-0,1443
10,5	-181,3	9,8743	0,3089	-0,0695	-0,0991
10,8	-193,7	10,0839	-0,239	0,0164	-0,017
10,9	-198,5	10,165	-0,4204	0,043	0,0138
11	-203,3	10,2462	-0,6011	0,0685	0,0448
11,1	-208	10,3256	-0,7811	0,0929	0,0759
11,2	-212,7	10,4051	-0,9605	0,1157	0,1082
11,3	-217,5	10,4862	-1,1392	0,1365	0,1428
11,4	-222,2	10,5657	-1,3173	0,1552	0,1787

❖ Estudio del sistema H^+ -asparagina

✓ Experimento 1

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	342,1	10,0	300,9
2,0	335,6	12,0	284,2
4,0	328,7	14,0	247,3
6,0	321	14,5	200,3
8,0	312,2	E₀ preliminar	402,46581

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	pH	Htot	Z	Z*
0	312	1,6248	29,8251	-0,7647	-0,7812
1	309	1,6775	26,9565	-0,7613	-0,7598
1,2	307,7	1,7002	26,3978	-0,8307	-0,7501
2	306	1,7299	24,2112	-0,7314	-0,737
3	302,9	1,7838	21,5814	-0,6864	-0,7123
4	299,3	1,8463	19,0602	-0,6573	-0,6819
5	295,1	1,919	16,6408	-0,6399	-0,6446
5,7	292,2	1,9689	15,0046	-0,6026	-0,6178
6	290,6	1,9964	14,3172	-0,6022	-0,6027
6,5	288,4	2,0342	13,1896	-0,5668	-0,5817
7	286,2	2,0719	12,0839	-0,5236	-0,5605
7,5	283,1	2,125	10,9994	-0,5126	-0,5302
8	280,1	2,1763	9,9356	-0,4838	-0,5007
8,5	277	2,2292	8,8919	-0,4467	-0,4702
9	273,2	2,2941	7,8676	-0,4198	-0,4333
9,5	269	2,3656	6,8624	-0,3882	-0,3934
10	264,7	2,4388	5,8756	-0,3429	-0,354
10,5	259,5	2,5271	4,9067	-0,2998	-0,3089
10,8	255,1	2,6018	4,3338	-0,2854	-0,2735
11	253	2,6375	3,9553	-0,2581	-0,2575
11,3	248,5	2,7138	3,3926	-0,2294	-0,2253
11,5	244,6	2,7799	3,0209	-0,2146	-0,1999
11,7	241,4	2,8342	2,6518	-0,1878	-0,1806

12	235,1	2,9409	2,103	-0,1523	-0,1471
12,2	228,8	3,0476	1,7404	-0,1348	-0,1188
12,3	225,4	3,1051	1,56	-0,124	-0,1056
12,4	223,6	3,1356	1,3803	-0,1039	-0,0992
12,5	219,1	3,2118	1,2012	-0,0942	-0,0846
12,6	217	3,2473	1,0227	-0,0735	-0,0785
12,8	204,1	3,4655	0,6677	-0,0525	-0,049
12,9	199,4	3,545	0,4911	-0,0333	-0,0411
13	187,7	3,743	0,3151	-0,0218	-0,0265
13,1	167	4,0929	0,1397	-0,0096	-0,012
13,2	82,9	5,5146	-0,035	0,0062	0,0001
13,3	-13,8	7,1493	-0,2092	0,034	0,0235
13,4	-37,7	7,5533	-0,3828	0,0623	0,0575
13,5	-45,2	7,6801	-0,5557	0,0907	0,0755
13,6	-56,3	7,8678	-0,7281	0,119	0,1118
13,7	-60,8	7,9438	-0,8999	0,1473	0,1304
13,8	-68,3	8,0706	-1,071	0,1756	0,1672
13,9	-74,8	8,1805	-1,2416	0,2039	0,2055
14	-79,8	8,265	-1,4116	0,2322	0,2391
14,1	-84,7	8,3479	-1,5811	0,2605	0,2755
14,3	-91,1	8,456	-1,9182	0,3171	0,3278
14,4	-95,5	8,5304	-2,0859	0,3453	0,3666
14,5	-97,3	8,5609	-2,2531	0,3736	0,383
14,7	-104	8,6741	-2,5857	0,4301	0,4462
14,8	-107,3	8,7299	-2,7511	0,4583	0,4782
15	-112,3	8,8144	-3,0804	0,5148	0,5268
15,1	-115,8	8,8736	-3,2441	0,543	0,5606
15,3	-122,5	8,9869	-3,5701	0,5992	0,6235
15,5	-127,5	9,0714	-3,8939	0,6555	0,6679
15,6	-130,9	9,1289	-4,0549	0,6835	0,6966
15,8	-136,2	9,2185	-4,3755	0,7396	0,7384
16	-144,5	9,3588	-4,6939	0,795	0,7959
16,1	-146,4	9,3909	-4,8523	0,823	0,8076

✓ Experimento 2

Calibración

$V_{\{\text{OH}\}}(\text{mL})$	$E(\text{mV})$	$V_{\{\text{OH}\}}(\text{mL})$	$E(\text{mV})$
0,0	342,7	10,0	301,7
2,0	336,4	12,0	284,9
4,0	329,5	14,0	247,1
6,0	321,8	14,5	196,2
8,0	312,9	E_0 preliminar	403,202714

$V_{\{\text{OH}\}}(\text{mL})$	$E(\text{mV})$	pH	Htot	Z	Z*
0	308,8	1,6287	29,8716	-0,797	-0,7796
1	306	1,6759	27,0019	-0,7573	-0,7604
2	302,8	1,7298	24,2556	-0,7369	-0,7371
3	299,6	1,7838	21,625	-0,6919	-0,7123
4	295,7	1,8496	19,1028	-0,6778	-0,6803
5	291,8	1,9154	16,6825	-0,6315	-0,6465
6	287,4	1,9896	14,3581	-0,5853	-0,6065
6,5	284,5	2,0386	13,2301	-0,5859	-0,5793
7	282	2,0808	12,124	-0,5542	-0,5554
7,5	279,2	2,128	11,0392	-0,5261	-0,5284
8	276	2,1821	9,975	-0,5026	-0,4974
8,5	272,7	2,2378	8,9309	-0,4698	-0,4653
9	268,8	2,3037	7,9063	-0,4425	-0,4279
9,5	264,5	2,3763	6,9007	-0,4101	-0,3875
10	260,4	2,4456	5,9135	-0,3575	-0,3504
10,5	255	2,5368	4,9443	-0,3158	-0,3042
11	248,3	2,6499	3,9925	-0,274	-0,252
11,5	240,8	2,7767	3,0578	-0,2185	-0,201
11,7	237,5	2,8325	2,6885	-0,1927	-0,1812
11,9	233	2,9086	2,3219	-0,1727	-0,1566
12	230,4	2,9525	2,1396	-0,1629	-0,1437
12,2	225,9	3,0286	1,7768	-0,1342	-0,1235
12,3	222,5	3,0861	1,5964	-0,1241	-0,1099
12,4	216,8	3,1824	1,4166	-0,1217	-0,09
12,5	214,5	3,2213	1,2375	-0,1022	-0,0829
12,6	209,3	3,3092	1,0589	-0,0914	-0,0688

12,7	205,8	3,3684	0,881	-0,0729	-0,0605
12,8	198,5	3,4918	0,7038	-0,0616	-0,0462
12,9	188,6	3,6591	0,5271	-0,0498	-0,0319
13	173,5	3,9144	0,3511	-0,0371	-0,018
13,1	161,1	4,124	0,1756	-0,0163	-0,0112
13,3	-1,4	6,871	-0,1734	0,0282	0,0125
13,4	-21	7,2024	-0,347	0,0566	0,0265
13,5	-43,1	7,576	-0,5201	0,0849	0,0604
13,6	-55,6	7,7873	-0,6925	0,1132	0,0947
13,7	-60,4	7,8684	-0,8643	0,1415	0,1119
13,8	-68,9	8,0121	-1,0356	0,1698	0,1493
13,9	-75,5	8,1237	-1,2062	0,1981	0,1849
14	-81,2	8,22	-1,3763	0,2264	0,2207
14,1	-86,1	8,3029	-1,5458	0,2547	0,2553
14,2	-88,5	8,3434	-1,7147	0,283	0,2734
14,3	-92,7	8,4144	-1,8831	0,3113	0,3071
14,4	-96,8	8,4837	-2,0508	0,3396	0,342
14,5	-98,7	8,5159	-2,218	0,3679	0,3589
14,6	-102,4	8,5784	-2,3847	0,3961	0,3926
14,7	-105,8	8,6359	-2,5507	0,4244	0,4246
14,8	-109,2	8,6934	-2,7163	0,4526	0,4572
15	-114,2	8,7779	-3,0456	0,5091	0,5058
15,2	-119	8,859	-3,3728	0,5656	0,5523
15,3	-122,3	8,9148	-3,5355	0,5937	0,5838
15,4	-127,4	9,001	-3,6977	0,6217	0,6311
15,6	-132,3	9,0839	-4,0205	0,678	0,6743
15,7	-135,6	9,1396	-4,1811	0,706	0,7018
15,9	-140,8	9,2276	-4,5007	0,7621	0,7424
16	-144,5	9,2901	-4,6597	0,7899	0,769
16,1	-148,3	9,3543	-4,8182	0,8176	0,7942

❖ Estudio del sistema H^+ -glutamina

✓ Experimento 1

Calibración

$V_{\{\text{OH}\}}(\text{mL})$	E(mV)	$V_{\{\text{OH}\}}(\text{mL})$	E(mV)
0,0	346,5	10,0	304,1
2,0	340,2	12,0	285,8
4,0	332,8	14,0	253,3
6,0	325,4	14,5	231,7
8,0	315,8	E₀ preliminar	406,877188

$V_{\{\text{OH}\}}(\text{mL})$	E(mV)	pH	Htot	Z	Z*
0	304,1	1,7367	23,551	-0,7428	-0,7533
1	300	1,8057	20,8202	-0,7544	-0,7226
1,5	298,2	1,8361	19,4993	-0,7236	-0,7084
2	294,6	1,8968			
2,5	295	1,89	16,9419	-0,6108	-0,6821
3	292,4	1,9338	15,7035	-0,6171	-0,6598
3,5	290	1,9743	14,491	-0,5965	-0,6386
4	287,7	2,0131	13,3035	-0,5591	-0,6177
4,5	283,6	2,0823	12,1402	-0,6065	-0,5795
5	282	2,1093	11,0004	-0,5111	-0,5643
5,5	278,3	2,1717	9,8834	-0,5041	-0,5286
6	275,2	2,2241	8,7885	-0,4557	-0,4986
6,5	271,1	2,2933	7,7151	-0,4286	-0,4588
7	266,1	2,3777	6,6625	-0,4075	-0,4111
7,3	263	2,4301	6,0407	-0,3857	-0,3822
7,5	260,2	2,4774	5,6301	-0,3827	-0,3568
7,7	258,1	2,5129	5,2228	-0,3597	-0,3383
8	254,5	2,5737	4,6175	-0,3275	-0,3077
8,3	250	2,6497	4,0191	-0,3007	-0,2717
8,5	246,8	2,7038	3,6239	-0,2793	-0,2478
8,8	242,6	2,7746	3,0367	-0,2314	-0,2187
9	237,9	2,8541	2,6489	-0,214	-0,189
9,4	226,3	3,0502	1,882	-0,171	-0,1292

9,5	223	3,106	1,692	-0,157	-0,1154
9,8	209,4	3,3359	1,1263	-0,1156	-0,0714
9,9	205,7	3,3984	0,9391	-0,094	-0,0624
10	196,2	3,559	0,7526	-0,0831	-0,0439
10,2	173,9	3,936	0,3817	-0,0465	-0,0189
10,3	139,8	4,5124	0,1972	-0,0292	-0,005
10,4	80	5,5233	0,0134	-0,0018	0,0006
10,5	36,7	6,2553	-0,1697	0,03	0,0058
10,7	-28	7,349	-0,5339	0,0943	0,0682
10,8	-35,7	7,4792	-0,7151	0,1265	0,0899
10,9	-47,4	7,677	-0,8955	0,1586	0,1348
11	-52,5	7,7632	-1,0754	0,1908	0,1597
11,1	-60,9	7,9052	-1,2545	0,223	0,2086
11,2	-67,8	8,0219	-1,4331	0,2551	0,2564
11,3	-73,8	8,1233	-1,611	0,2873	0,3034
11,4	-79	8,2112	-1,7882	0,3194	0,3478
11,5	-81,4	8,2518	-1,9649	0,3516	0,3693
11,6	-85,7	8,3244	-2,1409	0,3837	0,409
11,7	-89,7	8,3921	-2,3162	0,4158	0,4471
11,8	-91,7	8,4259	-2,491	0,4479	0,4664
11,9	-95,4	8,4884	-2,6651	0,48	0,5024
12	-98,8	8,5459	-2,8386	0,5121	0,5354
12,1	-100,5	8,5746	-3,0115	0,5442	0,5518
12,2	-103,7	8,6287	-3,1838	0,5763	0,5824
12,3	-106,7	8,6794	-3,3555	0,6083	0,6105
12,4	-109,7	8,7302	-3,5266	0,6403	0,6379
12,5	-112,6	8,7792	-3,6971	0,6723	0,6635
12,7	-117,6	8,8637	-4,0362	0,7363	0,7055
12,8	-119,1	8,8891	-4,2049	0,7684	0,7175
12,9	-121,7	8,933	-4,373	0,8003	0,7376
13	-124,2	8,9753	-4,5406	0,8322	0,756
13,2	-128,2	9,0429	-4,8739	0,896	0,7835

✓ Experimento 2

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	345	10,0	303,3
2,0	338,3	12,0	287,3
4,0	331,4	14,0	254,5
6,0	323,8	14,5	230,1
8,0	314,7	E₀ preliminar	405,006255

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	pH	Htot	Z	Z*
0	303	1,7472	23,3741	-0,7803	-0,7488
1	299,3	1,8065	20,6472	-0,7333	-0,7223
1,5	297,7	1,8323	19,3282	-0,6796	-0,7102
2	295,3	1,8711	18,0376	-0,6819	-0,6915
2,5	293	1,9084	16,7745	-0,6658	-0,6729
3	290,6	1,9474	15,5379	-0,6464	-0,6528
3,5	288	1,9899	14,3271	-0,6286	-0,6303
4	285,5	2,0308	13,1412	-0,594	-0,6081
4,5	282,5	2,0801	11,9796	-0,5747	-0,5807
5	279,6	2,1279	10,8414	-0,5375	-0,5537
5,5	276,1	2,1857	9,726	-0,513	-0,5206
6	272,7	2,2422	8,6327	-0,47	-0,4881
6,5	268,1	2,3186	7,5608	-0,4504	-0,4444
7	263,8	2,3902	6,5097	-0,4019	-0,4041
7,5	258,5	2,4787	5,4788	-0,3591	-0,3562
7,7	255,8	2,5238	5,072	-0,3473	-0,3327
8	253	2,5707	4,4676	-0,2992	-0,3092
8,3	248,2	2,6512	3,8701	-0,2768	-0,2711
8,5	245,4	2,6982	3,4755	-0,2497	-0,2502
8,7	241,7	2,7604	3,0838	-0,2295	-0,2243
8,9	237,2	2,836	2,6951	-0,2114	-0,1955
9	236	2,8562	2,5019	-0,19	-0,1883
9,2	230,7	2,9454	2,1175	-0,1691	-0,1589
9,4	225,8	3,028	1,736	-0,1378	-0,1351
9,5	222,3	3,087	1,5463	-0,1258	-0,12
9,6	218,2	3,1561	1,3573	-0,1142	-0,1042

9,7	213,5	3,2354	1,169	-0,1019	-0,0883
9,8	210,9	3,2793	0,9814	-0,0792	-0,0805
9,9	204,9	3,3805	0,7945	-0,0658	-0,0648
10	197,5	3,5055	0,6082	-0,0516	-0,0494
10,1	192,8	3,5849	0,4227	-0,0284	-0,0415
10,2	179,5	3,8095	0,2378	-0,0145	-0,0252
10,3	154,6	4,2303	0,0536	0,0009	-0,0097
10,4	72,8	5,6131	-0,1299	0,0233	0,0009
10,5	-2,5	6,886	-0,3127	0,0551	0,0246
10,6	-27,8	7,3137	-0,4949	0,0872	0,0632
10,7	-37,3	7,4743	-0,6765	0,1194	0,089
10,8	-49,8	7,6856	-0,8573	0,1516	0,1372
10,9	-58,9	7,8394	-1,0376	0,1838	0,1847
11	-62,7	7,9037	-1,2171	0,2159	0,208
11,1	-69	8,0102	-1,3961	0,2481	0,2513
11,2	-77,1	8,1471	-1,5743	0,2802	0,3151
11,3	-79,4	8,186	-1,752	0,3124	0,3347
11,4	-84	8,2637	-1,929	0,3445	0,3757
11,5	-88,5	8,3398	-2,1054	0,3766	0,4176
11,6	-90,4	8,3719	-2,2811	0,4088	0,4357
11,7	-94,2	8,4362	-2,4562	0,4409	0,4723
11,8	-97,9	8,4987	-2,6307	0,473	0,5083
11,9	-99,7	8,5291	-2,8046	0,5051	0,5258
12	-103,1	8,5866	-2,9779	0,5372	0,5586
12,1	-106,6	8,6458	-3,1505	0,5692	0,5919
12,2	-109,8	8,6999	-3,3226	0,6012	0,6216
12,3	-111,5	8,7286	-3,494	0,6333	0,6371
12,4	-114,6	8,781	-3,6649	0,6653	0,6645
12,5	-117,6	8,8317	-3,8351	0,6972	0,69
12,6	-120,6	8,8824	-4,0047	0,7291	0,7144
12,8	-125	8,9568	-4,3422	0,7931	0,748
12,9	-127,8	9,0041	-4,5101	0,8249	0,768
13	-129,2	9,0278	-4,6774	0,8569	0,7776

❖ Estudio del sistema H^+ –triptófano

✓ Experimento 1

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	$E(mV)$	$V_{\{OH\}}(mL)$	$E(mV)$
0,0	340,4	10,0	297,9
2,0	333,8	12,0	280,4
4,0	326,7	14,0	241,5
6,0	318,7	14,5	171,5
8,0	309,4	E_0 preliminar	400,935698

$V_{\{OH\}}(mL)$	$E(mV)$	pH	Htot	Z	Z*
0	265,5	2,3624	8,6185	-0,6093	-0,6072
1	255,2	2,5478	6,2159	-0,4928	-0,5021
1,5	248,3	2,6697	5,0538	-0,4291	-0,4324
1,7	244,7	2,7327	4,596	-0,406	-0,3972
1,9	242	2,7798	4,1421	-0,3686	-0,3715
2	240,4	2,8076	3,9167	-0,3512	-0,3567
2,2	236,2	2,8805	3,4686	-0,3217	-0,3192
2,4	232,3	2,948	3,0244	-0,2848	-0,2864
2,6	226,2	3,0529	2,584	-0,2561	-0,2397
2,8	221,3	3,1369	2,1472	-0,2146	-0,2062
3	215,5	3,236	1,7142	-0,1723	-0,1713
3,1	210,8	3,3162	1,4991	-0,1548	-0,1467
3,2	205	3,415	1,2848	-0,1375	-0,1204
3,3	198,5	3,5255	1,0714	-0,1183	-0,096
3,4	194,3	3,5968	0,859	-0,0929	-0,0826
3,5	182,6	3,7953	0,6474	-0,0749	-0,054
3,6	163,5	4,1188	0,4367	-0,0555	-0,0264
3,7	88,9	5,3805	0,2269	-0,0344	-0,0013
3,8	-11,4	7,076	0,0179	-0,0028	0,0096
3,9	-34,5	7,4665	-0,1902	0,0294	0,0233
4	-58,3	7,8689	-0,3974	0,0616	0,0568
4,1	-71,4	8,0903	-0,6038	0,0937	0,0911
4,2	-81,1	8,2543	-0,8093	0,1258	0,1276
4,3	-85,3	8,3253	-1,014	0,158	0,1469
4,4	-92,9	8,4538	-1,2179	0,1901	0,188

4,5	-99,2	8,5603	-1,4209	0,2222	0,2283
4,6	-105,1	8,66	-1,6231	0,2543	0,2712
4,7	-107,8	8,7057	-1,8245	0,2864	0,2925
4,8	-112,6	8,7868	-2,0251	0,3184	0,3326
4,9	-117,2	8,8646	-2,2248	0,3504	0,3735
5	-119,4	8,9018	-2,4237	0,3825	0,3937
5,1	-124,8	8,993	-2,6219	0,4144	0,4448
5,2	-126,9	9,0285	-2,8192	0,4465	0,4651
5,3	-130,3	9,086	-3,0158	0,4784	0,4981
5,4	-134	9,1486	-3,2115	0,5103	0,5341
5,5	-137,2	9,2027	-3,4065	0,5422	0,5649
5,6	-140,3	9,2551	-3,6007	0,574	0,5943
5,7	-142,1	9,2855	-3,7941	0,606	0,6111
5,9	-146,9	9,3666	-4,1787	0,6697	0,6545
6	-150	9,419	-4,3698	0,7013	0,6812
6,1	-153,3	9,4748	-4,5602	0,7328	0,7084
6,2	-156,3	9,5255	-4,7498	0,7643	0,732
6,3	-159,6	9,5813	-4,9387	0,7957	0,7564
6,5	-165,2	9,676	-5,3142	0,8583	0,7943
6,6	-168,7	9,7352	-5,5009	0,8892	0,8157
6,7	-170,5	9,7656	-5,6868	0,9206	0,826

✓ Experimento 2

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	$E(mV)$	$V_{\{OH\}}(mL)$	$E(mV)$
0,0	348,6	10,0	306,6
2,0	342,2	12,0	288,8
4,0	335,1	14,0	246,5
6,0	327,8	14,5	167
8,0	318,2	E_0 preliminar	409,334183

$V_{\{OH\}}(mL)$	$E(mV)$	pH	Htot	Z	Z*
0	269,3	2,3779	8,5707	-0,6242	-0,5986
1	259	2,5493	6,1691	-0,4874	-0,5012
1,2	255,9	2,6011	5,7014	-0,4675	-0,4715

1,5	252	2,6663	5,0075	-0,4199	-0,4343
1,7	248,4	2,7266	4,5499	-0,3953	-0,4005
1,9	245,5	2,7752	4,0962	-0,3592	-0,374
2	243,3	2,8121	3,8709	-0,3468	-0,3543
2,2	238,9	2,886	3,423	-0,3174	-0,3164
2,4	235,3	2,9465	2,979	-0,2774	-0,2871
2,5	231,4	3,0121	2,7584	-0,2687	-0,2572
2,7	228,4	3,0626	2,32	-0,2197	-0,2356
2,8	225	3,1199	2,1022	-0,2034	-0,2127
2,9	221,2	3,1839	1,8854	-0,1867	-0,1891
3	216,7	3,2598	1,6694	-0,1702	-0,1637
3,1	214,3	3,3002	1,4543	-0,1453	-0,1513
3,2	208,7	3,3947	1,2402	-0,1278	-0,1255
3,3	202,1	3,5061	1,0269	-0,1094	-0,0999
3,4	193,1	3,658	0,8145	-0,0912	-0,0726
3,5	179,6	3,8861	0,603	-0,0727	-0,0442
3,6	154,3	4,3135	0,3924	-0,0529	-0,017
3,8	-5,4	7,0132	-0,0262	0,004	0,0083
3,9	-43,6	7,6589	-0,2342	0,0362	0,0358
4	-66,7	8,0494	-0,4413	0,0683	0,0836
4,1	-72,3	8,1441	-0,6476	0,1005	0,1019
4,2	-81,6	8,3013	-0,8531	0,1326	0,1401
4,3	-85,6	8,3689	-1,0577	0,1648	0,16
4,4	-92,7	8,489	-1,2614	0,1969	0,2007
4,5	-98,6	8,5887	-1,4644	0,229	0,24
4,6	-104	8,68	-1,6665	0,261	0,2804
4,7	-109,3	8,7696	-1,8678	0,2931	0,3239
4,8	-111,7	8,8102	-2,0682	0,3252	0,3447
4,9	-116,4	8,8896	-2,2679	0,3572	0,3871
5	-118,8	8,9302	-2,4668	0,3893	0,4094
5,1	-122,6	8,9944	-2,6648	0,4212	0,4456
5,2	-126,5	9,0604	-2,8621	0,4531	0,4834
5,3	-130,1	9,1212	-3,0585	0,485	0,5184
5,5	-135,2	9,2074	-3,4491	0,549	0,5676
5,6	-138,6	9,2649	-3,6432	0,5807	0,5998
5,7	-141,8	9,319	-3,8365	0,6125	0,6292
5,8	-145	9,3731	-4,0291	0,6442	0,6578
6	-149,7	9,4525	-4,412	0,7077	0,6977

6,1	-152,8	9,5049	-4,6023	0,7392	0,7226
6,2	-156	9,559	-4,7918	0,7706	0,7468
6,3	-159,2	9,6131	-4,9806	0,8019	0,7696
6,4	-162,3	9,6655	-5,1687	0,8331	0,7903
6,5	-164,1	9,696	-5,356	0,8647	0,8017
6,6	-167,2	9,7484	-5,5425	0,8956	0,8202
6,7	-170,8	9,8092	-5,7284	0,9262	0,8399

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

$R = 1:1$

✓ Experimento 1

Calibración

$V_{\{\text{OH}\}}(\text{mL})$	E(mV)	$V_{\{\text{OH}\}}(\text{mL})$	E(mV)
0,0	342,7	10,0	301,3
2,0	336,2	12,0	285,3
4,0	329,3	14,0	252,7
6,0	321,5	14,5	230,3
8,0	312,7	E_0 preliminar	402,743168

✓ Experimento 2

Calibración

$V_{\{\text{OH}\}}(\text{mL})$	E(mV)	$V_{\{\text{OH}\}}(\text{mL})$	E(mV)
0,0	360,2	10,0	320,4
2,0	354,2	12,0	304,9
4,0	347,7	14,0	372,5
6,0	340,4	14,5	251
8,0	331,8	E_0 preliminar	420,400636

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

✓ Experimento 1

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	345,6	10,0	303,3
2,0	339	12,0	286,7
4,0	331,9	14,0	250,1
6,0	324,2	14,5	213,2
8,0	314,7	E₀ preliminar 405,93475	

✓ Experimento 2

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	345,7	10,0	304,9
2,0	339,2	12,0	288,5
4,0	332,4	14,0	257,2
6,0	324,8	14,5	235,9
8,0	315,6	E₀ preliminar 405,677819	

$$\underline{R=1:4}$$

✓ Experimento 1

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	348,3	10,0	306,2
2,0	341,5	12,0	289,5
4,0	334,6	14,0	256,1
6,0	326,5	14,5	227,5
8,0	317,5	E₀ preliminar 408,3793	

✓ Experimento 2

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	369,4	10,0	328,3
2,0	363,3	12,0	312,5
4,0	356,3	14,0	280,6
6,0	348,7	14,5	257,1
8,0	339,3	E₀ preliminar	429,606621

❖ Estudio del sistema $H^+ - Ni(II) - asparagina$

$$R = 1:1$$

✓ Experimento 1

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	346,2	10,0	304,6
2,0	339,8	12,0	288,1
4,0	332,8	14,0	252,6
6,0	325	14,5	225,1
8,0	315,8	E₀ preliminar	406,489078

✓ Experimento 2

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	347,5	10,0	304,6
2,0	340,6	12,0	288,6
4,0	333,5	14,0	225,7
6,0	326	14,5	230,3
8,0	316,6	E₀ preliminar	407,909619

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

✓ Experimento 1

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	338	10,0	296,1
2,0	331,4	12,0	279,9
4,0	324,4	14,0	224,7
6,0	316,7	14,5	216,5
8,0	307,5	E₀ preliminar	398,478369

✓ Experimento 2

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	355,4	10,0	313,5
2,0	349,3	12,0	297,3
4,0	342,4	14,0	264,3
6,0	334,5	14,5	235,5
8,0	325,5	E₀ preliminar	415,839837

$$\underline{R= 1:4}$$

✓ Experimento 1

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	353,2	10,0	313,9
2,0	347,2	12,0	298,2
4,0	340,8	14,0	266,2
6,0	333,5	14,5	244,3
8,0	325,1	E₀ preliminar	413,360918

✓ Experimento 2

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	356,2	10,0	316,8
2,0	350,3	12,0	301,4
4,0	343,8	14,0	269
6,0	336,5	14,5	248,5
8,0	327,7	E_0 preliminar	416,381523

❖ Estudio del sistema $H^+ - Ni(II) - glutamina$

$$R = 1:1$$

✓ Experimento 1

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	338,3	10,0	297,5
2,0	332,1	12,0	281,4
4,0	325,2	14,0	248,8
6,0	317,6	14,5	223,6
8,0	308,6	E_0 preliminar	398,497724

✓ Experimento 2

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	339,1	10,0	298,5
2,0	333	12,0	282,1
4,0	326,1	14,0	249,2
6,0	318,6	14,5	225,2
8,0	309,5	E_0 preliminar	399,363987

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

✓ Experimento 1

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	338,5	10,0	297,8
2,0	332,3	12,0	281,5
4,0	325,6	14,0	249,6
6,0	317,9	14,5	226,7
8,0	308,9	E₀ preliminar	398,698697

✓ Experimento 2

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	341,2	10,0	300,4
2,0	335	12,0	284,7
4,0	328,3	14,0	251,1
6,0	320,7	14,5	232,5
8,0	311,9	E₀ preliminar	401,374284

$$\underline{R= 1:4}$$

✓ Experimento 1

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	342	10,0	301,4
2,0	335,6	12,0	286,5
4,0	328,7	14,0	256,1
6,0	321,2	14,5	239
8,0	312,4	E₀ preliminar	401,744076

✓ Experimento 2

Calibración

$V_{\{\text{OH}\}}(\text{mL})$	E(mV)	$V_{\{\text{OH}\}}(\text{mL})$	E(mV)
0,0	345,1	10,0	303,7
2,0	338,8	12,0	287,7
4,0	331,7	14,0	256,7
6,0	324,2	14,5	234,9
8,0	315,1	E₀ preliminar	405,16998

❖ Estudio del sistema H^+ –Ni(II)–triptófano

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

✓ Experimento 1

Calibración

$V_{\{\text{OH}\}}(\text{mL})$	E(mV)	$V_{\{\text{OH}\}}(\text{mL})$	E(mV)
0,0	345,4	10,0	304,4
2,0	339,1	12,0	288,5
4,0	332,3	14,0	256,4
6,0	324,8	14,5	234,3
8,0	315,4	E₀ preliminar	405,530643

✓ Experimento 2

Calibración

$V_{\{\text{OH}\}}(\text{mL})$	E(mV)	$V_{\{\text{OH}\}}(\text{mL})$	E(mV)
0,0	344,3	10,0	303,4
2,0	338	12,0	287,6
4,0	331,3	14,0	255,4
6,0	323,7	14,5	234,5
8,0	314,7	E₀ preliminar	404,414083

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

✓ Experimento 1

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	345,2	10,0	304,4
2,0	339,2	12,0	288,4
4,0	332,4	14,0	253,3
6,0	324,5	14,5	229,3
8,0	315,4	E₀ preliminar	405,588793

✓ Experimento 2

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	342,5	10,0	301
2,0	336,2	12,0	285,1
4,0	329,3	14,0	251
6,0	321,5	14,5	227,2
8,0	312,4	E₀ preliminar	402,737154

$$\underline{R= 1:4}$$

✓ Experimento 1

Calibración

$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)	$V_{\{OH\}}(mL)$	E(mV)
0,0	344,3	10,0	302,7
2,0	338	12,0	286,7
4,0	331,1	14,0	252,9
6,0	323,5	14,5	228
8,0	314,1	E₀ preliminar	404,575756

✓ Experimento 2

Calibración

$V_{\{\text{OH}\}}(\text{mL})$	$E(\text{mV})$	$V_{\{\text{OH}\}}(\text{mL})$	$E(\text{mV})$
0,0	344	10,0	302
2,0	337,8	12,0	285,5
4,0	330,7	14,0	249,4
6,0	322,6	14,5	219,9
8,0	313,3	E_0 preliminar	404,445789