



Complejos de V(III) en solución acuosa con el ácido aminopolicarboxílico CDTA

Lino Hernández*, Giuseppe Lubes, Mildred Rodriguez, Lorenzo Echevarria, Vito Lubes

Departamento de Química. Universidad Simón Bolívar (USB). Apartado 89.000.
Caracas 1080 A. Venezuela.

(*) linoelgrande@gmail.com

Recibido: 09/11/2011

Revisado: 21/12/2011

Aceptado: 27/11/2011

Resumen

Se estudió mediante medidas de fuerzas electromotrices $fem(H)$, la formación de los complejos de V(III) con el ácido aminopolicarboxílico trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraetanoico (CDTA, H_4L) en solución acuosa a 25°C y en KCl 3,0mol.L⁻¹ como medio iónico. El análisis de los datos potenciométricos mediante el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP, indica la formación de cantidades significativas de los complejos [VHL], [VL]⁻ y [V(OH)L]²⁻ con las respectivas constantes de estabilidad para cada complejo. Además del análisis por LETAGROP se realizaron mediciones espectrofotométricas en el UV-Vis para realizar una caracterización de manera cualitativa a las especies formadas en solución.

Palabras clave: complejos de V(III); constantes de estabilidad; CDTA; análisis potenciométricos; medición espectrofotométrica.

Abstract

Electromotive forces measurements $emf(H)$ were employed to study the formation of the Vanadium(III) complexes with the aminopolycarboxylic acid trans-1,2-diaminocyclohexane-N,N,N',N'-tetraethanoic (CDTA, H_4L) in aqueous solution at 25 °C in 3.0mol.L⁻¹ KCl as the ionic media. The analysis of the potentiometric data by means of the least-squares computational program LETAGROP, indicates the formation of significant quantities of the complexes [VHL], [VL]⁻ and [V(OH)L]²⁻ together with their respective stability constants of each complex. In addition to the LETAGROP analysis UV-Vis spectrophotometric measurements were done in order to make a qualitative characterization of the complexes formed in aqueous solution

Keywords: Vanadium(III) complexes; Stability constants; CDTA; Potentiometric Analysis; Spectrophotometric measurements.

Introducción

El estudio de la química acuosa del vanadio ha cobrado una gran importancia recientemente, por las propiedades insulinoiméticas que presentan varios de sus complejos en los estados de oxidación más estables (IV,V), de los cuales el más estudiado es el compuesto bis-(maltolato)-oxovanadio(IV) o BMOV. Además se ha encontrado que diferentes complejos de vanadio en los estados de oxidación más estables presentan actividad anti tumoral y anti inflamatoria¹.

Sin embargo, el estudio de los complejos de vanadio en su estado de oxidación (III), ha sido ampliamente descuidado, debido a la dificultad trabajar con él experimentalmente, lo que es atribuible a la hidrólisis de los complejos de V(III), y a la fácil oxidación del ion V(III) a VO^{+2.2}. El estudio de los complejos de V(III) despierta interés no solo por las posibles propiedades insulinoiméticas de sus complejos,

sino por los diferentes estudios que indican el carácter anti cancerígeno de los mismos^{3,4}.

Conjuntamente con los argumentos recientemente expresados, el V(III) ha motivado el interés de los bioquímicos inorgánicos desde principios del siglo XX, ya que, a pesar de su inestabilidad, se encuentra en gran cantidad en ciertos organismos marinos invertebrados llamados Ascidas (los cuales tienen en sus células una concentración de vanadio 10⁷ veces la concentración de vanadio en el agua de mar), encontrándose al mismo tiempo que el V(III) coexiste con una gran cantidad de sulfato. A pesar de los esfuerzos de muchos investigadores para revelar el papel del vanadio en las ascidas, la función fisiológica sigue siendo no muy clara^{5,6}.

La especiación del sistema V(III)-CDTA no ha sido reportada anteriormente⁷, siendo este trabajo, el primer reporte de la especiación de este sistema.

Con este trabajo se quiere conocer las especies que se forman en solución acuosa entre el ion V(III) y el ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N',N'-tetraetanoico (CDTA, H₄L), junto con sus respectivas constantes de equilibrio y la realización de mediciones espectro-fotométricas en el UV-Vis para realizar una caracterización de manera cualitativa a las especies formadas en solución.

Parte experimental

El VCl₃ (Merck p.a) y el ácido aminopolicarboxílico CDTA (Aldrich > 99%) fueron empleados sin mayor purificación. La solución de HCl y KOH fueron preparadas a partir de ampollas Tritisol Merck. Las soluciones fueron preparadas usando agua triplemente destilada y todas contenían KCl (Merck p.a) 3,0mol.L⁻¹ como medio iónico. La solución de KOH fue estandarizada empleando ftálato ácido de potasio (Merck p.a) utilizando fenolftaleína como indicador. Para prevenir la hidrólisis de la disolución madre de VCl₃, ésta contenía HCl 200mmol.L⁻¹ y fue mantenida en atmósfera de H₂ en presencia de una malla de Pt-platinado⁸, a fin de evitar su oxidación a V(IV). Bajo estas condiciones, el H₂ no es capaz de reducir a V(II) la solución de V(III), porque el potencial estándar entre V(II)/V(III) es negativo (E° = -0,26V)⁹, y si ocurre alguna oxidación de V(III) a V(IV) este será inmediatamente reducido a V(III) de acuerdo a la reacción,



cuyo potencial es 366,3(3)mV⁹. Manteniendo la solución de V(III) bajo las condiciones recién expresadas, la misma puede ser conservada por un considerable periodo de tiempo.

Las titulaciones potenciométricas fueron realizadas en atmósfera inerte burbujando N₂ dentro del vaso de reacción, el cual consiste en un recipiente de paredes dobles que fue mantenido a 25°C haciendo circular agua termostatazada por las paredes externas del reactor. Las medidas fueron realizadas empleando un potenciómetro ORION 520A y utilizando un electrodo de vidrio Radiometer GK2401C con referencia interna. Las medidas de fem(H) se realizaron mediante la siguiente pila: REF//S/EV, donde EV representa el electrodo de vidrio; S, la disolución en equilibrio y REF, representa la semicelda de referencia.

A 25°C el potencial (mV) de la pila anterior viene dado por la ecuación de Nernst:

$$E = E^\circ + 59,16 \log h + jh$$

siendo E° el potencial estándar de la pila y j una constante relacionada con el potencial de difusión de unión líquida.

Para las mediciones en el UV-Vis se usó un espectrofotómetro Shimadzu UV-1601 PC, y celdas de cuarzo con una longitud de paso de 1cm.

Los experimentos se realizaron en dos etapas sucesivas. La primera etapa consiste en una titulación ácido-base fuerte en la cual se determinan los valores de (E° y j) y la segunda etapa es el experimento propiamente dicho. Para determinar la constante de acidez del ligando, en la segunda etapa se le añadió una cantidad conocida de KOH y esta mezcla fue entonces titulada con HCl de concentración conocida. La segunda etapa para los sistemas H⁺-V(III)-CDTA, consistió en añadir una alícuota de la disolución madre de V(III) a la solución de KOH - CDTA, y posteriormente se tituló esta mezcla con base fuerte.

Las medidas fueron realizadas empleando una concentración total de metal **B**= 2,3 mmol.L⁻¹ y relaciones Ligando/metál **R**= 1 y 2.

Para la realización de los espectros en el UV-Vis, se prepararon las soluciones a diferentes pH a manera de simular la titulación potenciométrica, esto se hizo colocando una concentración analítica de metal de 2,3mmol.L⁻¹ junto con la concentración analítica de ligando correspondiente a la relación en estudio, y por último se agregó KOH de concentración conocida hasta alcanzar el valor deseado de pH. Las soluciones se prepararon en balones de 25mL.

Tratamiento de datos

Los datos experimentales fueron analizados mediante la versión NERNST/LETA¹⁰ del programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP¹¹. Los datos pueden expresarse en términos de las funciones de formación $Z_B(pH, \mathbf{H}, \mathbf{B}, \mathbf{L})$ para el sistema H⁺-V(III)-Ligando, donde Z_B representan el número promedio de moles de protones asociados por mol de metal, de acuerdo a la ecuación [1], siendo **H**, **B** y **L** las concentraciones totales (analíticas) de H⁺, V(III) y ligando, respectivamente, k_w es el producto iónico del agua y h representa la concentración de protones en equilibrio.

$$Z_B = (\mathbf{H} - h + kwh - 1) / \mathbf{B} \quad [1]$$

El criterio de ajuste consistió en minimizar las sumas de mínimos cuadrados [2],

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

donde Z_B^* representa a los respectivos valores calculados según la función [3].

$$Z_B^*(pH, \mathbf{H}, \mathbf{B}, \mathbf{L}, (p, q, r, \beta_{pqr})_{nk}) \quad [3]$$

La bondad del ajuste se aprecia al conseguir un conjunto de parámetros en el modelo $(p, q, r, \beta_{pqr})_{nk}$, que permita obtener el menor valor de la suma de los cuadrados de los residuales [2] o bien, de la dispersión [4],

$$\sigma(Z_B) = (U/(n - nk))^{1/2} \quad [4]$$

donde n es el número de puntos experimentales y nk el número de especies, respectivamente. En el caso de los

sistemas H^+ -CDTA se utilizó la función [5], donde Z_C representa el número medio de moles de protones asociados por mol de ligando.

$$Z_C = (H - h + kw h^{-1})/L \quad [5]$$

Resultados y discusión

Constantes de acidez del ligando CDTA

Los valores de las constantes de acidez del ligando estudiado vienen dados según la reacción general [6]:



Donde L representa la forma abreviada del ligando CDTA (se omiten cargas por brevedad).

En la Tabla 1 se resumen los valores de las constantes de protonación del CDTA, los cuales están de acuerdo con los valores reportados en la bibliografía para el mismo medio iónico y temperatura⁷.

Constantes de formación de los complejos de V(III) con CDTA

Los datos potenciométricos del sistema H^+ -V(III)-Ligando fueron analizados considerando la reacción general [7]:



donde L^4 representa el ligando CDTA.

En la figura 1 se muestran los resultados en la forma $Z_B(pH)$ para el sistema H^+ -V(III)-CDTA.

El análisis de los datos mediante el programa computacional LETAGROUP^{10,11}, nos indica la formación de los complejos $[VHL]$, $[VL]^-$ y $[V(OH)L]^{2-}$ con el CDTA. En la tabla 2 se resumen los valores de las constantes de formación en este sistema.

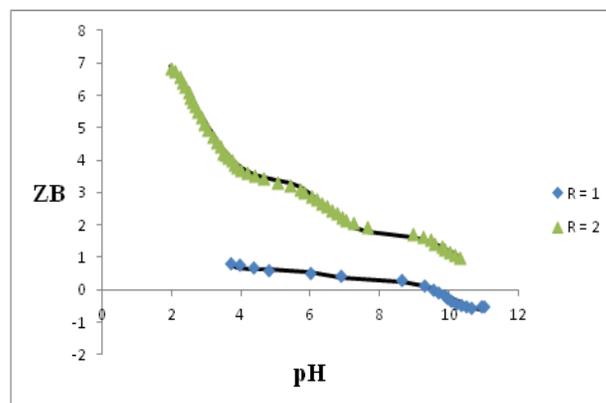


Figura 1: Datos de $Z_B(pH)$ del sistema H^+ -V(III)-CDTA.

Tabla 1: Constantes de acidez ($\log \beta_{p,r}$) del ligando CDTA estudiado en KCl 3,0 M a 25°C

Ligando	Reacción	Log β	Equilibrio	pk_i
CDTA	$H^+ + L^4 \rightleftharpoons HL^{-3}$	12,14	L^4/HL^{-3}	12,14(4)
	$2H^+ + L^4 \rightleftharpoons H_2L^{-2}$	18,57	HL^{-3}/H_2L^{-2}	6,43(4)
	$3H^+ + L^4 \rightleftharpoons H_3L^{-1}$	21,97	H_2L^{-2}/H_3L^{-1}	3,4(4)
	$4H^+ + L^4 \rightleftharpoons H_4L^0$	24,48	H_3L^{-1}/H_4L^0	2,51(4)
	$5H^+ + L^4 \rightleftharpoons H_5L^{+5}$	25,3	H_4L^0/H_5L^{+5}	0,82(4)
	Dispersión σ (Z_C)	0,036		
	Nº de experimentos	2		
	Nº de puntos	134		
	Intervalo pH	1,58 - 11,82		
	Ligando mmol.L ⁻¹	9		

Tabla 2 Constantes de formación ($\log \beta_{p,q,r}$) del sistema H^+ -V(III)-CDTA estudiado en KCl 3,0 mol.L⁻¹ a 25°C.

Equilibrios	$\log \beta_{p,q,r}$
$V^{3+} + L^4 + H^+ \rightleftharpoons VHL$	29,0(1)
$V^{3+} + L^4 \rightleftharpoons VL^-$	27,24(7)
$V^{3+} + L^4 + H_2O \rightleftharpoons V(OH)L^{2-} + H^+$	17,26(8)
Dispersión (σ)	0,071
Nº de experimentos	9
Nº de puntos	85
Intervalo pH	1,6 - 10,1
Ligando (mmol.L ⁻¹)	2 - 4
Metal (mmol.L ⁻¹)	2

El N° entre paréntesis indica 3 veces la desviación estándar

En la figura 2 se presenta el diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V(III)-CDTA, para $B = 2 \text{ mmol. L}^{-1}$ y una relación ligando/V(III) $R = 1$, en la misma se aprecia que el complejo ácido $[VHL]$ predomina a valores de pH 2, el complejo $[VL]$, predomina en el intervalo de pH de 3 a 9 y el complejo $[V(OH)L]^{2-}$ predomina a un pH > 10 .

Al analizar los resultados, se esperaría que los complejos determinados en este trabajo sean estructuralmente similares a los encontrados en el sistema H^+ -V(III)-EDTA en solución acuosa⁸, ya que en esa publicación los autores obtuvieron no solo el mismo tipo de especies sino que las mismas poseen constantes de formación muy similares a las mostradas en el presente estudio

Estas observaciones se presentan de manera resumida en la tabla comparativa N° 3, las cuales no sorprenden ya que, son muy pequeñas las diferencias estructurales entre los ligandos EDTA y el CDTA (ver figura 3)

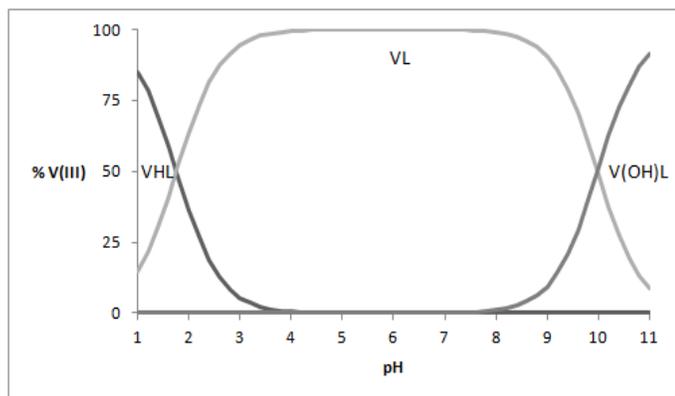


Figura 2: Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -V(III)-CDTA para $B = 2 \text{ mmol. L}^{-1}$ y $R = 1$

En base a la comparación entre los sistemas H^+ -V(III)-EDTA⁸ y H^+ -V(III)-CDTA y considerando la estructura de rayos x del complejo $Na[V(CDTA)(H_2O)] \cdot 5H_2O$ ¹², se puede deducir que al igual que con el EDTA, en el complejo $[VHL]$, el ligando CDTA actúa como ligando pentadentado, manteniendo uno de los grupos carboxílicos protonados. En el complejo $[VL]$, el CDTA actúa como ligando hexadentado, coordinándose al V(III) a través de los 2 grupos aminos y los cuatro grupos carboxílicos, y para la formación del complejo $[V(OH)L]^{2-}$, en la especie $[VL]$ la molécula de agua coordinada al V(III) se hidroliza y da lugar a la formación de la especie $[V(OH)L]^{2-}$.

Tabla 3: Comparación entre las constantes de formación ($\log \beta_{p,q,r}$) de los sistemas H^+ -V(III)- EDTA⁸ y H^+ -V(III)- CDTA estudiados en KCl 3,0 M a 25°C

Especies	$\log \beta_{p,q,r}$ en EDTA ⁸	$\log \beta_{p,q,r}$ en CDTA
$[VHL]$	27,9	29,0
$[VL]$	25,63	27,24
$[V(OH)L]^{2-}$	16,24	17,26

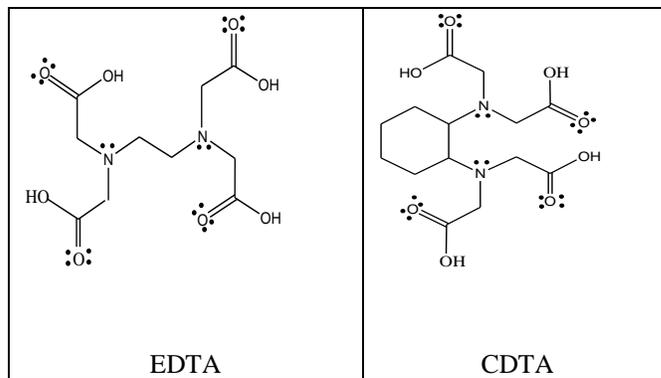


Figura 3: Estructuras de los ligandos EDTA y CDTA

Nuestros resultados experimentales, descartan la formación de la especie dimérica mediante un puente μ -oxo, lo que implicaría que la especie $[VL]$ en solución es hepta-coordinada. Esto se corresponde a lo esperado, en base a la bibliografía^{5,8} y a la estructura del $Na[V(CDTA)(H_2O)] \cdot 5H_2O$ ¹². Sin embargo, para confirmar los resultados de las mediciones potenciométricas, se caracterizaron las especies formadas en solución mediante mediciones espectrofotométricas en el UV-Visible, en la figura 4 se presentan los espectros obtenidos a diferentes valores de pH.

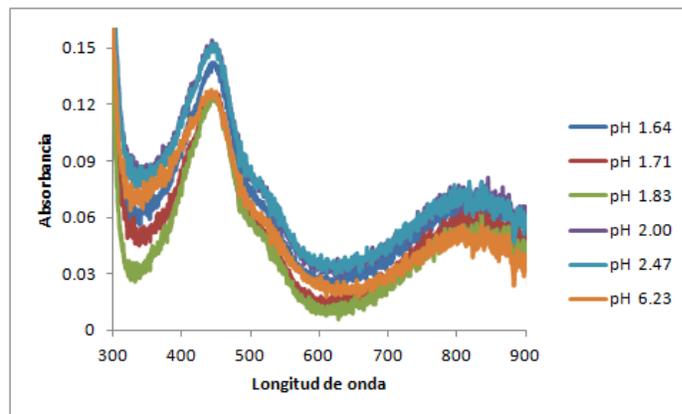


Figura 4: Espectros de absorción en el UV-Visible obtenidos a diferentes valores de pH para el sistema H^+ -V(III)-CDTA para $B = 2 \text{ mmol. L}^{-1}$ y $R = 1$

Los espectros no presentan una banda intensa ($\epsilon > 3000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) de transferencia de carga, la cual es característica de los dímeros unidos por el fragmento V-O-V, la misma se da usualmente a 420nm y su intensidad se va acrecentando a medida que aumenta el pH de la solución^{13,5}. En cambio en los espectros se pudo observar una banda a 450nm debida a las transiciones d-d (${}^3T_{1g}(P) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ y ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ con un $\epsilon > 20 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)¹³ y otra banda a 800 nm ($\epsilon > 50 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), siendo ésta característica de los compuestos hepta-coordinados, ya que a pesar de que la misma aparece en compuestos hexacoordinados, en ellos se da con un corrimiento hacia el violeta entre 400 y 600nm^{13,5}. A partir del análisis de los

resultados potenciométricos y los espectros UV-Visible, se puede concluir que la estructuras de las especies en solución son hepta-coordinadas, y por lo tanto no se forman especies diméricas unidas por el fragmento V-O-V, la causa de esto, es que el pequeño tamaño del anillo quelato del CDTA, no es lo suficientemente grande como para rodear a todo el ion de V(III)⁵.

Conclusiones

En el estudio del sistema H⁺-V(III)-CDTA, se lograron determinar las constantes de formación de los complejos de V(III) con el ácido aminopolicarboxílico CDTA. El modelo que mejor se ajustó a los datos potenciométricos incluye a las especies [VHL], [VL]⁻ y [V(OH)L]²⁻. Por último se logró determinar que los complejos formados en el sistema son heptacoordinados, mediante el análisis de los espectros de absorción en el UV-Visible, obtenidos a diferentes valores de pH.

Referencias

1. K Thompson, C Orvig. Coordination chemistry of vanadium in metallopharmaceutical candidate compounds. **Coord. Chem. Rev.**, **219–221**, 1033–1053 (2001)
2. H Podsiadly, Z Karwecka. Complexes of vanadium(III) with aromatic amino acids and L-proline in aqueous solution. **Polyhedron.**, **28**, 1568–1572 (2009)
3. I Osińska-Krolicka, H Podsiadly, K Bukietynska, M Zemanek-Zboch, D Nowak, K. Suchoszek-Lukaniuk, M. Malicka-Blaszkiewicz. Vanadium(III) complexes with l-cysteine—stability, speciation and the effect on actin in hepatoma Morris 5123 cells. **J. Inorg. Biochem.**, **98**, 2087–2098 (2004)
4. A Papaioannou, M Manos, S Karkabounas, R Liasko, A Evangelou, I Correia, V Kalfakakou, J Costa, T Kabanos. Solid state and solution studies of a vanadium(III)-l-cysteine compound and demonstration of its antimetastatic, antioxidant and inhibition of neutral endopeptidase activities. **J. Inorg. Biochem.**, **98**, 959–968 (2004)
5. K Kanamori. Structures and properties of multinuclear vanadium complex: seeking a clue to understand the role of vanadium in ascidians. **Coord. Chem. Rev.**, **237**, 147-161 (2003)
6. D Crans, J Smee, E Gaidamauskas, L Yang. The Chemistry and Biochemistry of Vanadium and the Biological Activities Exerted by Vanadium Compounds **Chem. Rev.**, **104**, 849-902 (2004)
7. A Martell, M Smith, R Motekaitis. **NIST Critical stability constants of metal complexes database**, US Department of Commerce, Gaithersburg, MD (1993)
8. J Moreno, M Araujo, F Brito, V Lubes. Complejos de vanadio(III) en solución acuosa con los ácidos aminopolicarboxílicos EDTA y DTPA. **Ciencia**, **13(1)**, 60-67 (2005)
9. H Rosas, L Sarmiento, V Lubes, M Goncalves, M Araujo, F Brito. Study of the Ternary Complex Formation between Vanadium(III)-Cysteine and Small Blood Serum Bioligands. **J. Solution. Chem.**, **37**, 701–711 (2008)
10. F Brito, M Araujo, V Lubes, A , D´Ascoli, A Mederos, P Gili, S Dominguez, E China, R Hernandez, M Armas, E Baran. EMF(H) data analysis of weak metallic complexes using reduced formation functions, **J.Coord. Chem.**, **58**, 501-512 (2005)
11. L Sillén, B Warnqvist. High-speed computers as a supplement to graphical methods. VI. A strategy for two-level Letagrop adjustment of common and “group” parameters. Features that avoid divergence. **Ark. Kemi.**, **31**, 315-339(1969)
12. M Shimoi, S Miyamoto, H Ogino. Synthesis and crystal structure of seven-coordinate (trans-1,2-cyclohexanediamine-N,N,N',N'-tetraacetato)aquavanadate(III). **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, **64**, 2549-2550 (1991)
13. R. Meier, M. Boddin, S. Mitzenheim, V. Schmid and T. Schonherr. Elucidation of V(III) Complex Coordination Numbers by Electronic Spectra. **J. Inorg. Biochem.**, **69**, 249–252 (1998).