

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



**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS TERNARIOS DE VANADIO(III)-  
ÁCIDO DIPICOLÍNICO CON LOS ÁCIDOS OXÁLICO, MALÓNICO Y FTÁLICO,  
MEDIANTE MEDIDAS DE  $fem(H)$  EN KCl 3,0 M A 25°C.**

Trabajo Especial de Grado presentado  
ante la Ilustre Universidad Central de  
Venezuela, por la Br. Jessaid Patricia  
Escobar Clisánchez, para optar al título  
de Licenciada en Química

Caracas, Mayo 2013

Yo, Dr. José Daniel Martínez, Profesor e Investigador Asistente del Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela y el Dr. Vito R. Lubes Profesor e Investigador Titular del Laboratorio de Equilibrios en Solución de la Universidad Simón Bolívar.

Certificamos que, el presente Seminario de Investigación, titulado:

**“ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS TERNARIOS DE VANADIO(III)-  
ÁCIDO DIPICOLÍNICO CON LOS ÁCIDOS OXÁLICO, MALÓNICO Y FTÁLICO,  
MEDIANTE MEDIDAS DE *fem*(H) EN KCl 3,0 M A 25°C.”**

Presentado por la Br. Jessaid Patricia Escobar Clisánchez, C.I. 18.712.750, para aspirar al título de Licenciado en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de equilibrio de solución de la Universidad Simón Bolívar, bajo nuestra dirección, durante Octubre 2012-Mayo 2013 y con esta fecha autorizamos su presentación.

---

Dr. José Daniel Martínez

(Tutor)

---

Dr. Vito R. Lubes

(Tutor)

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

**ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS TERNARIOS DE VANADIO(III)-  
ÁCIDO DIPICOLÍNICO CON LOS ÁCIDOS OXÁLICO, MALÓNICO Y FTÁLICO,  
MEDIANTE MEDIDAS DE *fem*(H) EN KCl 3,0 M A 25°C.**

Presentado por la Br. Jessaid Patricia Escobar Clisánchez, C.I. 18.712.750, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos establecidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.

---

Dr. Vito Lubes  
(Tutor)

---

Dr. José D. Martínez  
(Tutor)

---

Dr. Julio Osuna  
(Jurado)

---

Dr. Vincent Piscitelli  
(Jurado)

## AGRADECIMIENTOS

*En el presente trabajo especial de grado, quisiera agradecer primeramente a Dios, por bendecirme y permitirme llegar hasta donde lo he hecho, porque hiciste realidad este sueño anhelado.*

*A mi madre Zaida Clisánchez, por el gran amor y la devoción que ha tenido a nosotros sus hijos, por el apoyo ilimitado e incondicional, por tener siempre la fortaleza de salir adelante sin reparar en los obstáculos, por haberme formado como una mujer de bien, y brindarme siempre su mano amiga, dando a cada instante una palabra de aliento para instarme a culminar mi profesión, por ser la mujer que me dio la vida y me enseñó a vivirla... No hay palabras en este mundo para agradecerle, eres parte de este triunfo mamá.*

*A mi padre, por las enseñanzas que me ha dado, a mis hermanos, quienes fueron fuente de luz, convirtiéndose en pilares fundamentales para mi formación profesional, Zaijess y Jesús Miguel Escobar... Hermanos en las buenas y malas, cómplices al fin.*

*A la UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR, por permitirme culminar mi trabajo de grado, a todos los excelentes profesores por ese maravilloso ejemplo, y a mi querida UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA, por concederme la oportunidad de instruirme y ser hoy una profesional. Más que una casa de estudios, mi segundo hogar.*

*A mis tutores de tesis, Dr. José Daniel Martínez y Dr. Vito Lubes, por ese empeño, dedicación, experiencia, por la rectitud en su ejercicio como docentes, por esa paciencia inconmensurable, consejos y motivaciones, que han logrado en mí, pueda finalizar mis estudios con éxito. Más allá de ser tutores, son amigos.*

*A Johuard Cartaya, mi novio, por estos 7 maravillosos años juntos, por ser mi amigo, compañero, cómplice, confidente, refugio, fortaleza, por estar en la dicha y en la adversidad, por comprender que esta carrera es compleja, por esa condescendencia enorme y ese lindo amor que me da... Te Amo J.*

*A toda mi familia, abuelos, primos y tíos, en especial a mi tía Zoraida Clisánchez (Q.E.P.D), luchadora, emprendedora, una mujer ejemplar, fuerte, que batalló tantos años contra el cáncer y mantuvo sus ganas de vivir hasta el último instante, gracias por confiar en mí, ayudarme en mi tesis, por tus consejos y ese apoyo incondicional. Qué Dios te tenga en su santa gloria... Bendición.*

*Finalmente, quiero acotar que para mí un hermano es un amigo dado por la naturaleza y un amigo es un hermano que nos da la sociedad, a esos amigos-hermanos, Camila y Katherine Fernández, Mariana Bastidas, Vanessa García, María Ramos, Luis Aguilar, Williams Sanoja, Maricarmen Rodríguez, Whitney Talavera, Estrella Vargas, David Camacho, y a todos esos amigos y compañeros de la universidad gracias por su apoyo y por las experiencias vividas... Los quiero mucho.*

## RESUMEN

Se estudiaron los sistemas  $H^+$ - ácido dipicolínico,  $H^+$ - ácido oxálico,  $H^+$ - ácido malónico y  $H^+$ - ácido ftálico en KCl 3,0M a 25 °C y se determinaron sus respectivas constantes de acidez mediante medidas  $fem(H)$ , las cuales se resumen en la siguiente tabla:

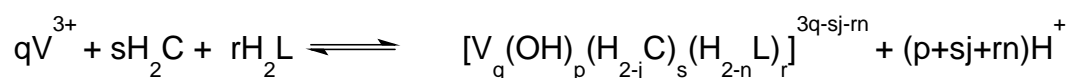
**Tabla (a).** Constantes de acidez para los sistemas  $H^+$ -  $H_2C$  (ácido dipicolínico) y  $H^+$ -  $H_2L$  (ácido oxálico, malónico y ftálico) en KCl 3,0 M a 25 °C.

Ligando	Reacción	$pK_{ai}$	
Ácido dipicolínico ( $H_2C$ )	$H_2C^+ \rightleftharpoons HC + H^+$	$pK_{a1}$	2,45(2)
	$H_2C \rightleftharpoons C^{2-} + H^+$	$pK_{a2}$	4,66(5)
	Dispersión ( $\sigma$ )	0,026	
Ácido Oxálico ( $H_2L$ )	$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	$pK_{a1}$	0,89(2)
	$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	$pK_{a2}$	3,78(4)
	Dispersión ( $\sigma$ )	0,024	
Ácido Malónico ( $H_2L$ )	$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	$pK_{a1}$	2,81(1)
	$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	$pK_{a2}$	5,22(4)
	Dispersión ( $\sigma$ )	0,023	
Ácido Ftálico ( $H_2L$ )	$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	$pK_{a1}$	2,79(1)
	$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	$pK_{a2}$	4,70(4)
	Dispersión ( $\sigma$ )	0,021	

De igual manera, se estudiaron por primera vez los sistemas  $H^+$ -V(III)-ácido dipicolínico con cada uno de los ligandos, ácido oxálico, malónico y ftálico mediante medidas  $fem(H)$  en KCl 3,0 M a 25 °C para determinar las constantes de formación de los complejos ternarios.

El análisis de los datos fue realizado empleando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizado LETAGROP, tomando en consideración los productos de hidrólisis del ion V(III), las constantes de acidez de los ligandos empleados y las constantes de formación de los complejos binarios.

- Para los sistemas  $H^+ \text{-V(III)-H}_2\text{C-H}_2\text{L}$  ( $H_2\text{C=}$  ácido dipicolínico) ( $H_2\text{L=}$  ácido oxálico, malónico y ftálico) se determinaron los siguientes complejos con sus respectivas constantes de formación  $\log \beta_{pqrs}$  de acuerdo con la reacción general:



**Tabla (b).** Tabla comparativa de las constantes de formación para los complejos ternarios formados para cada uno de los sistemas  $H^+ \text{-V(III)-H}_2\text{C-H}_2\text{L}$ , en KCl 3,0 M a 25 °C, con su respectivo cambio de nivel.

Complejo ternario	$\log \beta_{pqrs} Z_B(3\sigma)$ Ácido Oxálico	$\log \beta_{pqrs} Z_B(3\sigma)$ Ácido Malónico	$\log \beta_{pqrs} Z_B(3\sigma)$ Ácido Ftálico
$[VCL]^-$	9,3(2)	8,7(2)	10,9 (1)
$[VC(HL)(L)]^{2-}$	11,2(2)	10,3 (1)	9,2 < 10,4 <sup>a</sup>
$[VCL_2]^{3-}$	5,7 < 7,0 <sup>a</sup>	6,9(1)	6,9(3)
Dispersión $Z_B(\sigma)$	0,073	0,132	0,096
Nivel de reacción $pH^+ + qV^{3+} + C^{2-} + L^{2-} \rightleftharpoons H_pV_qC_rL_s^{p+3q-2r-2s}$			
Complejo ternario	$\log \beta_{pqrs} Z_B(3\sigma)$ Ácido Oxálico	$\log \beta_{pqrs} Z_B(3\sigma)$ Ácido Malónico	$\log \beta_{pqrs} Z_B(3\sigma)$ Ácido Ftálico
$[VCL]^-$	21,08(7)	23,84(8)	25,5(7)
$[VC(HL)(L)]^{2-}$	23,87(9)	28,25(8)	26,6 < 27,8
$[VCL_2]^{3-}$	22,2 > 23,5	30,1(1)	29,0(1)
Dispersión $Z_B(\sigma)$	0,073	0,132	0,096

<sup>a</sup> constante determinada con  $(100(3\sigma)/\beta_{pqr}) > 20\%$

**ÍNDICE**

<b>SÍMBOLOS</b> .....	i
<b>INDICE DE TABLAS</b> .....	ii
<b>INDICE DE FIGURAS</b> .....	iii
<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
1.1 Breve reseña histórica de la actividad biológica del vanadio.....	4
1.1.1 Actividad insulino mimética de los complejos de vanadio.....	4
1.1.2 Actividad anticancerígena de los complejos del vanadio.....	6
1.2 Generalidades del vanadio.....	8
1.3 Química del vanadio en solución.....	9
1.3.1 Química acuosa del vanadio(III).....	11
1.3.2 Estudio de la hidrólisis del vanadio(III) en solución acuosa.....	12
1.3.3 Estudio de la formación del dímero $[V_2(\mu^2-O)(H_2O)_{10}]^{4+}$ .....	14
1.4 Química de los ligandos.....	16
1.4.1 Ácido dipicolínico.....	16
1.4.2 Ácido oxálico.....	19
1.4.3 Ácido malónico.....	21
1.4.4 Ácido ftálico.....	22
1.5 Características espectroscópicas del vanadio(III) .....	24
1.5.1 Bandas de transición d – d en compuestos heptacoordinados.....	26
1.5.2 Bandas de transferencia de carga relacionadas con el dímero V–O–V... ..	28
<b>2. ANTECEDENTES</b> .....	29



2.1 Sistema H <sup>+</sup> -V(III)-ácido dipicolínico.....	30
2.2 Sistema H <sup>+</sup> -V(III)-ácido oxálico.....	31
2.3 Sistema H <sup>+</sup> -V(III)-ácido malónico.....	32
2.4 Sistema H <sup>+</sup> -V(III)-ácido ftálico.....	33
<b>3. FUNDAMENTO TEÓRICO.....</b>	<b>34</b>
3.1 Ley de acción de masas, escala de actividades y constantes de estabilidad	35
<b>4. OBJETIVOS.....</b>	<b>39</b>
4.1 Objetivo general.....	40
4.2 Objetivos específicos.....	40
<b>5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>41</b>
5.1 Reactivos.....	42
5.2 Disoluciones.....	42
5.3 Instrumentos de medida.....	43
5.4 Medidas de <i>fem</i> (H).....	44
5.5 Procedimiento de medida.....	45
5.6 Análisis de los datos.....	46
5.7 Medidas espectrofotométricas UV – visible.....	47
<b>6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>48</b>
6.1 Parámetros E <sub>0</sub> y j de la pila.....	49
6.2 Constantes de acidez de los ligandos.....	49
6.2.1 Sistema H <sup>+</sup> - ácido dipicolínico.....	49
6.2.1 Sistema H <sup>+</sup> - ácido oxálico.....	53

6.2.1 Sistema $H^+$ - ácido malónico.....	56
6.2.1 Sistema $H^+$ - ácido ftálico.....	59
6.3 Constantes de formación de los complejos ternarios.....	62
6.3.1 Sistema $H^+$ -V(III).ácido dipicolínico ( $H_2C$ )- ácido oxálico ( $H_2L$ ).....	62
6.3.2 Sistema $H^+$ -V(III).ácido dipicolínico ( $H_2C$ )- ácido malónico ( $H_2L$ ).....	66
6.3.3 Sistema $H^+$ -V(III).ácido dipicolínico ( $H_2C$ )- ácido ftálico ( $H_2L$ ).....	70
6.4 Espectros de absorción UV-visible.....	76
<b>7. CONCLUSIONES.....</b>	<b>80</b>
<b>8. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>83</b>

## SÍMBOLOS

<b>h, b, h<sub>2c</sub>, h<sub>2l</sub></b>	Concentraciones en equilibrio de H <sup>+</sup> , V <sup>3+</sup> , H <sub>2</sub> C, H <sub>2</sub> L
<b>H<sub>2</sub>C</b>	Ácido Dipicolínico
<b>H<sub>2</sub>L</b>	Ácido Oxálico, Malónico y Ftálico
<b>β<sub>pqrs</sub></b>	Constante de equilibrio en el nivel H <sub>2</sub> L
<b>c<sub>pqrs</sub></b>	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r, s)
<b>fem(H)</b>	Medidas de fuerzas electromotrices (EV)
<b>E</b>	Potencial (mV), pila REF // S / EV
<b>E<sub>o</sub></b>	Potencial <i>estándar</i> (mV), pila REF // S / EV
<b>EV</b>	Electrodo de vidrio, pila REF // S / EV
<b>(H)</b>	Disolución <i>madre</i> de ácido fuerte (K, H)Cl 3,0 M
<b>(mi)</b>	Medio iónico KCl 3,0 M
<b>(OH)</b>	Disolución <i>madre</i> de base fuerte K(Cl,OH) 3,0 M
<b>j</b>	Parámetro relacionado con el potencial de difusión en la unión líquida //, pila REF // S / EV
<b>M</b>	moles/L
<b>mM</b>	milimoles/L
<b>Ns</b>	n° de experimentos
<b>Np</b>	n° de puntos en un experimento
<b>Nk</b>	n° de complejos
<b>pH</b>	-log h
<b>REF</b>	Semipila de referencia, pila REF // S / EV
<b>S</b>	Disolución problema en el reactor, pila REF // S / EV
<b>T</b>	Disolución <i>titulante</i>
<b>U</b>	Suma de mínimos cuadrados
<b>Z<sub>B</sub></b>	número medio de moles de H <sup>+</sup> disociados / mol de V(III)
<b>Z<sub>C</sub></b>	número medio de moles de H <sup>+</sup> disociados / mol de H <sub>2</sub> C

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades Fisicoquímicas del vanadio.	9
Tabla 2. Estados de oxidación del vanadio en disolución acuosa, coloración de sus disoluciones y especies que las forman.	10
Tabla 3. Hidrólisis del V(III) y constantes de formación 3,0 M KCl, 25 °C.	14
Tabla 4. Valores de $pK_a$ reportados en la bibliografía para el sistema $H^+$ -dipicolínico.	18
Tabla 5. Constantes de acidez del sistema $H^+$ - ácido oxálico, reportadas en la bibliografía, todas en KCl 3,0 M a 25°C.	20
Tabla 6. Constantes de acidez del sistema $H^+$ - ácido malónico reportadas en la literatura, en KCl 3,0 M a 25°C.	22
Tabla 7. Constantes de acidez del sistema $H^+$ - ácido ftálico reportadas en la bibliografía en KCl 3,0 M a 25 °C.	23
Tabla 8. Valores de $pK_a$ reportados en la bibliografía para el sistema $H^+$ -V(III)-dipicolínico.	30
Tabla 9. Valores de $pK_a$ reportados en la bibliografía para el sistema $H^+$ -V(III)-oxálico.	31
Tabla 10. Valores de $pK_a$ reportados en la bibliografía para el sistema $H^+$ -V(III)-malónico.	32
Tabla 11. Valores de $pK_a$ reportados en la bibliografía para el sistema $H^+$ -V(III)-ftálico.	33
Tabla 12. Constantes de acidez del sistema $H^+$ - ( $H_2C$ ) ácido dipicolínico en términos de $pK_a$ en KCl 3,0 M a 25 °C.	51
Tabla 13. Tabla comparativa de los valores de $pK_a$ , reportados en la bibliografía para el ácido dipicolínico ( $H_2C$ ) en KCl 3,0 M a 25°C con los obtenidos en este trabajo.	52
Tabla 14. Constantes de acidez en términos de $\log \beta_{pqrs}$ y $pK_a$ , del sistema $H^+$ - $H_2L$	54

(ácido oxálico) en KCl 3,0 M a 25 ° C.

Tabla 15. Tabla comparativa de los valores de  $pK_a$ , reportados en la bibliografía para el ácido oxálico ( $H_2L$ ) en KCl 3,0 M a 25°C con los obtenidos en este trabajo. 55

Tabla 16. Constantes de acidez en términos de  $\log \beta_{pqrs}$  y  $pK_a$ , del sistema  $H^+ - H_2L$  (ácido malónico) en KCl 3,0 M a 25 ° C. 57

Tabla 17. Tabla comparativa de los valores de  $pK_a$ , reportados en la bibliografía para el ácido malónico ( $H_2L$ ), en KCl 3,0 M a 25°C con los obtenidos en este trabajo. 59

Tabla 18. Constantes de acidez en términos de  $\log \beta_{pqrs}$  y  $pK_a$ , del sistema  $H^+ - H_2L$  (ácido ftálico) en KCl 3,0 M a 25 ° C. 60

Tabla 19. Constantes de acidez en términos del  $pK_a$  del sistema  $H^+ - (H_2L)$  ácido ftálico obtenidas en este trabajo y las reportadas en la bibliografía en KCl 3,0 M a 25 °C. 61

Tabla 20. Constantes de formación en términos de  $\log \beta_{pqrs}$ , del sistema ternario  $H^+ - V(III) - H_2C - H_2L$  ( $H_2C$  = ácido picolínico y  $H_2L$  = ácido oxálico) en KCl 3,0 M a 25 °C. 64

Tabla 21. Constantes de formación en términos de  $\log \beta_{pqrs}$ , del sistema ternario  $H^+ - V(III) - H_2C - H_2L$  ( ácido malónico) en KCl 3,0 M a 25 °C. 67

Tabla 22. Constantes de formación en términos de  $\log \beta_{pqrs}$ , del sistema ternario  $H^+ - V(III) - H_2C - H_2L$  ( ácido ftálico) en KCl 3,0 M a 25 °C. 71

Tabla 23. Tabla comparativa de las constantes de formación para los complejos ternarios formados para cada uno de los sistemas  $H^+ - V(III) - H_2L$ , en KCl 3,0 M a 25 °C. 75

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura del bis(maltolato)oxovanadio(IV), BMOV	5
Figura 2. Estructura de los complejos $[V(HCys)_3]$ (a) y $[V(Cys)_2]^-$ (b)	7
Figura 3. Espectro de absorción UV-visible del Vanadio(III) en solución acuosa	12
Figura 4. Estructuras de las especies que se forman con la hidrólisis del V(III). (a) ion hexaacuo $[V(H_2O)_6]^{3+}$ , (b) $[V(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ , (c) estructura del dímero $[V_2(\mu^2-O)(H_2O)_{10}]^{4+}$	13
Figura 5. Estructuras propuestas para el dímero de V(III).	15
Figura 6. Estructura básica del ácido dipicolínico.	17
Figura 7. Estructura de los complejos de V(V,IV y III) con ácido dipicolínico.	18
Figura 8. Estructura del Ácido Oxálico.	19
Figura 9. Equilibrios ácido-base del ácido oxálico.	20
Figura 10. Estructura del ácido malónico	21
Figura 11. Equilibrios ácido-base del ácido malónico.	22
Figura 12. Estructura del ácido ftálico.	23
Figura 13. Equilibrios ácido-base del ácido 1,2- bencendicarboxílico ó ácido ftálico.	23
Figura 14. Diagrama de Orgel para un ion $d^2$ de configuración octaédrica	25
Figura 15. Espectro de absorción UV – visible para los complejos $[V(tmdta)]^-$ y $[V(edta)(H_2O)]^-$	26
Figura 16. Espectro de absorción de microcristales de $Na[V(tmdta)]$ (izquierda), y $Na[V(edta)(H_2O)]$ (derecha).	27
Figura 17. Esquema del sistema de medidas de $fem(H)$ .	43
Figura 18. Gráfico de $Z_C$ en función del $pH$ del sistema $H^+ - H_2C$ (ácido dipicolínico)	50

en KCl 3,0 M a 25 °C.

Figura 19. Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$ -( $H_2C$ ) ácido dipicolínico en KCl 3,0M a 25°C. 52

Figura 20. Gráfico de  $Z_C$  en función del  $pH$  del sistema  $H^+$  -  $H_2L$  (ácido oxálico) en KCl 3,0 M a 25 °C. 53

Figura 21. Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$ - $H_2L$  (ácido oxálico) en KCl 3,0 M a 25 °C. 54

Figura 22. Gráfico de  $Z_C$  en función del  $pH$  del sistema  $H^+$  -  $H_2L$  (ácido malónico) en KCl 3,0 M a 25 °C. 56

Figura 23. Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$  -  $H_2L$  (ácido malónico) en KCl 3,0 M a 25 °C. 58

Figura 24. Gráfico de  $Z_C$  en función del  $pH$  del sistema  $H^+$  -  $H_2L$  (ácido ftálico) en KCl 3,0 M a 25 °C. 59

Figura 25. Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$  -  $H_2L$  (ácido ftálico) en KCl 3,0 M a 25 °C. 61

Figura 26. Gráfico de  $Z_B$  en función del  $pH$  del sistema ternario  $H^+$ -V(III)- $H_2C$ - $H_2L$  ( $H_2C$  = ácido dipicolínico y  $H_2L$  = ácido oxálico) en KCl 3,0 M a 25 °C. 63

Figura 27. Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$  - V(III)- $H_2C$ - $H_2L$  (ácido oxálico) en KCl 3,0 M a 25 °C, para  $R = 1:1:1$ . 65

Figura 28. Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema  $H^+$ -V(III)- $H_2C$ - $H_2L$  (ácido oxálico) en KCl 3,0 M a 25 °C, para  $R = 1:1:2$ . 65

Figura 29. Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema  $H^+$ -V(III)- $H_2C$ - $H_2L$  (ácido oxálico) en KCl 3,0 M a 25 °C, para  $R = 1:2:1$ . 66

Figura 30. Gráfico de  $Z_B(pH)$  del sistema ternario  $H^+$ -V(III)- $H_2C$ - $H_2L$  (ácido malónico) en KCl 3,0 M a 25 °C. 67

Figura 31. Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema  $H^+$ -V(III)- $H_2C$ - $H_2L$  (ácido malónico) en KCl 3,0 M a 25 °C, para  $R = 1:1:1$ . 68

Figura 32. Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema  $H^+$ -V(III)- 69

H <sub>2</sub> C-H <sub>2</sub> L (ácido malónico) en KCl 3,0 M a 25 °C, para <b>R</b> = 1:1:2.	
Figura 33. Diagrama de distribución de especies del sistema H <sup>+</sup> -V(III)-H <sup>2</sup> C-H <sub>2</sub> L (ácido malónico) en KCl 3,0 M a 25 °C, para <b>R</b> = 1:2:1.	70
Figura 34. Gráfico de Z <sub>B</sub> en función del <i>pH</i> del sistema ternario H <sup>+</sup> -V(III)-H <sub>2</sub> C-H <sub>2</sub> L (ácido ftálico) en KCl 3,0 M a 25 °C.	71
Figura 35. Diagrama de distribución de especies del sistema H <sup>+</sup> - V(III) - H <sub>2</sub> C - H <sub>2</sub> L (ácido ftálico) en KCl 3,0 M a 25 °C, para <b>R</b> = 1:1:1.	72
Figura 36. Diagrama de distribución de especies del sistema H <sup>+</sup> - V(III) - H <sub>2</sub> C - H <sub>2</sub> L (ácido ftálico) en KCl 3,0 M a 25 °C, para <b>R</b> = 1:1:2.	73
Figura 37. Diagrama de distribución de especies del sistema H <sup>+</sup> - V(III)- H <sub>2</sub> C - H <sub>2</sub> L (ácido ftálico) en KCl 3,0 M a 25 °C, para <b>R</b> = 1:2:1.	74
Figura 38. Espectro de absorción UV-Visible para el sistema H <sup>+</sup> -V(III) - H <sub>2</sub> C-H <sub>2</sub> L (ácido oxálico), concentración de metal V <sup>3+</sup> = 3 mM para la relación <b>R</b> = 1:1:2.	77
Figura 39. Espectro de absorción UV-Visible para el sistema H <sup>+</sup> -V(III) - H <sub>2</sub> C-H <sub>2</sub> L (ácido malónico), concentración de metal V <sup>3+</sup> = 3 mM para la relación <b>R</b> = 1:1:2.	77
Figura 40. Espectro de absorción UV-Visible para el sistema H <sup>+</sup> -V(III) - H <sub>2</sub> C-H <sub>2</sub> L (ácido malónico), concentración de metal V <sup>3+</sup> = 3 mM para la relación <b>R</b> = 1:1:2.	78



## **INTRODUCCIÓN**

El auge que ha tomado actualmente el estudio de la química acuosa del vanadio, se debe al remarcable impacto bioquímico de este metal. Los recientes estudios desarrollados acerca de la química de coordinación del vanadio han revelado que presentan un alto potencial como agentes farmacéuticos. Se han realizado estudios *in vivo* e *in vitro* de estos compuestos en sus diferentes estados de oxidación, de los cuales algunos presentan un estudio estructural completo; sin embargo, es numerosa la cantidad de complejos de vanadio que hasta ahora no se han logrado aislar<sup>1</sup>.

Entre las propiedades bioquímicas más comunes que soportan el estudio de la química de coordinación del vanadio se encuentran la inhibición enzimática del metabolismo de ATPasa, la estimulación de fosfomutatasas e isomerazas, se determinó que es un cofactor requerido para cierto número de haloperoxidasas, regula anomalías de la tiroides, muestra actividad insulino mimética y anticarcinogénica, manifestando en algunos casos una capacidad preventiva y terapéutica sobre la malignidad de ciertas líneas de células tumorales, entre otras.<sup>1-4</sup>

El interés de estudiar la química acuosa del vanadio nace con el descubrimiento de este metal en algunas especies de *Tunicados*. Aun cuando, las altas concentraciones de vanadio han sido encontradas frecuentemente en varios tejidos de organismos vivos, son pocos los organismos animales que se conocen por acumular vanadio. Sin embargo, altos niveles de este metal se han reportado en *Ascidias* (*Pseudopotamilla accelata*), descubierto por el alemán M. Henze en 1911 y es hasta ahora el segundo tunicado con mayor acumulación de vanadio(III) en el reino animal.<sup>5-7</sup> Al fondo de la bahía del Mar Negro ubicada en Sevastopol, se puede encontrar alrededor de 400 kg de vanadio por cada milla cuadrada, localizado en la sangre y tejidos de estos animales sedentarios.<sup>6</sup> La especie *Ascidia gemmata* contiene valores tan altos como 0,35 M de vanadio en las células sanguíneas lo que corresponde a 10<sup>7</sup> veces la concentración del metal en agua del mar.<sup>7</sup>

Si bien muchos químicos al igual que biólogos, han realizado grandes esfuerzos para revelar el papel del vanadio en las ascidias, la función fisiológica aún permanece confusa e incierta. Generalmente, se busca preparar modelos de compuestos que

imiten la estructura de los complejos metálicos en el sistema biológico, para así determinar las propiedades químicas que permitan conocer la relación estructura – función de dichos compuestos en organismos vivos.<sup>7</sup> En la mayoría de los casos, la función biológica de los compuestos viene regulada por la geometría y la estereoquímica de coordinación.<sup>8</sup>

La base de estos estudios la constituye la especiación química de un elemento, cualquiera que sea, esencial o tóxico, ya que la forma química en la que un compuesto entra en el cuerpo determina su absorción y propiedades de transporte; por lo tanto, define también su actividad biológica y fisiológica.<sup>9</sup>

La química de coordinación de este metal, específicamente en el estado de oxidación trivalente, no ha sido ampliamente desarrollada, debido a su baja estabilidad electrónica, ya que se oxida fácilmente a los estados de oxidación mayores; sin embargo, actualmente, ha tomado una gran importancia como consecuencia de los descubrimientos de V(III) en diferentes sistemas biológicos.<sup>10-11</sup>

Actualmente, es de gran interés, el estudio de complejos que contienen ligandos del tipo aminocarboxilatos y ácidos piridincarboxílicos, debido a que sus derivados están presentes en muchos productos naturales, son de especial importancia en la química medicinal y pueden formar con algunos metales complejos de altos números de coordinación. Entre ellos se encuentran: tetrametilendiamina – tetracético (tmdta), etilendiamina – tetracético (edta), 1,3 diaminopropano – N,N,N',N' – tetracético (trdta), trielilentetranim-N,N,N',N'',N''',N''''- hexacético (ttha), N-(2-piridilmetil)-imino-diacetato (pda)<sup>7-8</sup> y otros de estructura más sencilla, entre los cuales se encuentra el ácido 2-piridincarboxílico (Hpic) y el ácido 2,6 -piridindicarboxílico (H<sub>2</sub> dipic).<sup>12-13</sup> Éste último, el ácido dipicolínico respectivamente, es la base principal de los complejos ternarios estudiados en este trabajo.

Este proyecto está orientado a continuar los estudios realizados por el Prof. Dr. Vito Lubes (Proyecto CB-011-03-PN (S1-2003) (DID-USB)) 2004, en su trabajo titulado: **“Estudios de formación de complejos del ion vanadio(III) con el ácido picolínico y el ácido dipicolínico en solución acuosa”**, en el cual se estudió la formación de complejos binarios del ion vanadio(III) con los ácidos picolínico y dipicolínico en

solución acuosa, y también se estudiaron la formación de los complejos ternarios entre el ion vanadio(III) y los ligandos ácido picolínico y ácido dipicolínico.

En base a lo anteriormente planteado, se hace necesario estudiar lo relacionado con la química de coordinación del vanadio(III), la química de los ligandos que intervienen en cada sistema, y además se harán reseñas que facilitarán al lector entender con claridad este trabajo.

## **1.1 Breve reseña histórica de la actividad biológica del vanadio**

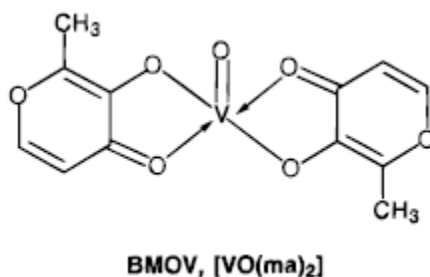
Desde hace muchos años es conocido que el vanadio aporta al organismo algunos beneficios, aun cuando es un elemento que se encuentra en cantidades trazas en varios sistemas biológicos.<sup>14</sup> Entre las principales actividades farmacológicas que este metal ha manifestado se encuentran la actividad insulino mimética y la actividad anticarcinogénica.

### **1.1.1 Actividad insulino mimética de los complejos de vanadio**

En el año 1899 se da el primer reporte de la aplicación de compuestos de vanadio en pacientes que padecían de diabetes<sup>5</sup>, se observó que el uso de vanadato de sodio en pacientes diabéticos, generaba una disminución en el contenido de glucosa excretada por la orina. Pero este hallazgo perdió valor con el descubrimiento de la insulina en 1922, la cual se sigue empleando actualmente para el tratamiento de la diabetes tipo I (pacientes insulino-dependientes); sin embargo, el interés por los compuestos de vanadio para este fin, resurgió con los primeros reportes de la actividad insulino mimética de compuestos de vanadio *in vitro* en 1979 e *in vivo* en 1985, grandes esfuerzos se han realizado para preparar complejos de V(IV) y V(V) con alta actividad y baja toxicidad, que sean realmente absorbidos por el organismo.<sup>15</sup>

La clave del mecanismo de la actividad insulino mimética del vanadio envuelve la inhibición la proteína *fosfotirosina fosfatasa* (SHPTP2) y activación de la proteína *tiroxina kinasa*, pero el mecanismo de acción no se conoce con claridad.<sup>3</sup>

En 1990, se publicaron trabajos<sup>13,16</sup> en los que los siguientes complejos: bis(metilcistinato) de vanadilo  $[\text{VO}(\text{cysm})_2]^{2-}$ , bis(oxalato) de vanadilo  $[\text{VO}(\text{ox})_2]^{2-}$ , bis(salicilaldehído) de vanadilo  $[\text{VO}(\text{sal})_2]^{2-}$  y bis(maltolato) de vanadilo  $[\text{VO}(\text{mal})_2]^{2-}$  (BMOV), presentaron actividad insulino mimética cuando fueron administrados oralmente a ratas Wistar con diabetes inducidas con *estreptozotocina* (STZ), que es un antibiótico con propiedades antitumorales que destruye las células  $\beta$  del páncreas generando una deficiencia de insulina y por ende hiperglicemia. Los compuestos anteriores mostraron el siguiente orden en la disminución de niveles de glicemia:  $\text{VO}(\text{mal})_2 > \text{VO}(\text{cysm})_2 > \text{VO}(\text{sal})_2 > \text{VO}(\text{ox})_2$ .<sup>16</sup> La estructura del bis(maltolato) oxovanadio(IV) se muestra en la figura 1, este compuesto se ha considerado como compuesto de referencia gracias a la eficiencia con la que controla la enfermedad.<sup>13</sup>



**Figura 1.** Estructura del bis(maltolato)oxovanadio(IV), BMOV.<sup>2</sup>

Ya para principios de este siglo, un grupo de investigadores entre los cuales se encontraba Chris Orvig,<sup>17</sup> reportaron el primer complejo de vanadio(III) con actividad farmacológica para disminuir los niveles de glucosa en pacientes diabéticos. Basados en las propiedades del complejo BMOV, estudiaron el sistema vanadio(III) con maltolato para dar el producto tris(maltolato) vanadio(III)  $[\text{V}(\text{mal})_3]$ , el cual mostró una actividad similar al compuesto de referencia.<sup>17</sup>

Considerando los resultados obtenidos con el vanadio trivalente, K. H. Thompson y C. Orvig<sup>2</sup> se preocuparon por estudiar la actividad del complejo de V(III) con ácido picolínico [V(pic)<sub>3</sub>] el cual había sido sintetizado previamente.<sup>10</sup> Una premisa que podría predecir el efectivo comportamiento de este complejo se debe a la eficiencia del complejo análogo con V(IV), [VO(pic)<sub>2</sub>] en disminuir los niveles de glucosa.<sup>17</sup>

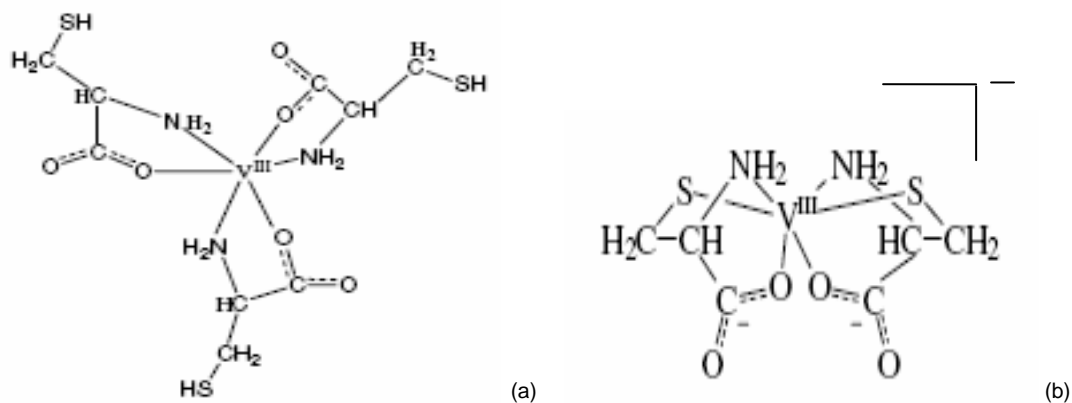
Recientemente, Debbie C. Crans y colaboradores<sup>18</sup>, reportaron un estudio de la actividad insulino mimética de los complejos de vanadio(III) con dipicolinato, demostrando que el complejo tiene cierta actividad insulino mimética. También, aportaron otros resultados con los que fueron capaces de comparar varios complejos con el mismo ligando, pero que diferían en los estados de oxidación del vanadio (III, IV y V), y observaron que los complejos con vanadio (V) mostraron una mejor actividad para el descenso de los niveles de glucosa en las ratas, concluyendo que la efectividad de los complejos de vanadio depende tanto del ligando como del estado de oxidación.<sup>18</sup>

### 1.1.2 Actividad anticancerígena de los complejos de vanadio

Desde hace mucho tiempo el interés en el laboratorio se ha dirigido en conocer el papel biológico del vanadio, y se ha descubierto que ciertos complejos pueden ser usados como drogas anticancerígenas debido a su interacción con nucleótidos simples o sus polímeros, es decir, con el ADN o el ARN.<sup>19</sup> Sin embargo, son muy escasos los reportes que se tienen a cerca de esta propiedad del vanadio, y los pocos reportes encontrados en la literatura, en los que se prueba *in vitro* la actividad antitumoral y anticarcinogénica, datan de principios de este siglo. Por lo tanto, muchos compuestos de vanadio están bastante lejos de ser investigados entre los cuales, los más activos son los derivados de vanadocenos y peroxovanadatos.<sup>1</sup>

Entre los compuesto más importantes usados como drogas anticancerígenas se encuentran los complejos con L-cisteína y V(III) (Figura 2), que se han estudiados para diferentes tratamientos entre los cuales se tiene: contra la *leiomyosarcoma* inducida en

ratas,<sup>20</sup> en líneas de células de tumores hepáticos (*Morris 5123*),<sup>4</sup> y para el control de antimetástasis en ratas tratadas con 3,4 benzopirona.<sup>1</sup>



**Figura 2.** Estructura de los complejos [V(HCys)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (a) y [V(Cys)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> (b).<sup>1</sup>

En este trabajo se presenta el estudio de formación de diferentes complejos de V(III) el cual ha tomado una gran importancia como consecuencia de los descubrimientos de este metal en diferentes sistemas biológicos<sup>10-11</sup> como se mencionó anteriormente y gracias a investigaciones químicas se conoce que este ion se puede estabilizar bajo un medio muy ácido o usando algún ligando fuertemente coordinante<sup>5</sup>.

Por otra parte, debido a que cualquier compuesto después de ser absorbido por el organismo puede experimentar transformaciones de intercambio de ligandos, en el cual puede ocurrir una reacción entre el ion metálico potencial y biomoléculas ligantes presentes en fluidos biológicos o tejidos<sup>9</sup>, es necesario estudiar la fuerza relativa entre los complejos, la estabilidad y la especiación química tomando en consideración los ligandos, y también es de vital importancia conocer todo lo referente a la química del vanadio.

## 1.2 Generalidades del vanadio

Fue descubierto en un principio por el mineralogista español-mexicano nacido en Madrid en 1764 Andrés Manuel del Río, en México, en 1801, al analizar un mineral de plomo, pardo de Zimapan, encontró un nuevo elemento metálico al que llamó *Pancromo*, por la gran variedad de colores que presentaban sus óxidos, disoluciones y precipitados, nombre que posteriormente cambió por el de *Eritronio*, debido a que sus sales se coloreaban de rojo escarlata al calentarla con los ácidos, propiedad que no presentaba ninguna otra sal metálica.<sup>20</sup>

Sin embargo, el químico francés Hippolyte Victor Collet-Descotils cuestionó este descubrimiento diciendo, erróneamente, que se trataba de cromo impuro. Esto provocó que Andrés Manuel del Río se retractara de su descubrimiento.<sup>21</sup>

Treinta años más tarde el químico sueco Nils Gabriel Sefström encontró un nuevo elemento al que dio el nombre de *Vanadio* (de la diosa de la belleza en la mitología escandinava *Vanadis*, debido a los colores de sus compuestos). Después, en 1831, Friedrich Wöhler, concluyó que se trataba del mismo elemento descubierto en 1801 por Andrés Manuel del Río.<sup>20</sup>

El vanadio está presente en la naturaleza en una proporción aproximada del 0,02%. Se encuentra ampliamente distribuido, pero existen algunos depósitos ricos. Entre sus minerales más importantes se nombra la patronita, la vanadita ( $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ ) y la carnosita ( $\text{K}(\text{UO}_2)\text{VO}_4 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ ). El vanadio también está muy difundido en ciertos petróleos, especialmente los de Venezuela.<sup>20</sup>

Es un metal de aspecto plateado con brillo azulado, que en su estado puro es muy dúctil. No se oxida al aire, ni es atacado por el agua. Calentando al aire o mejor en atmósfera de oxígeno, origina sucesivamente una serie de óxidos de distintos colores: forma  $\text{V}_2\text{O}$  ó  $\text{VO}$ , pardos; luego  $\text{V}_2\text{O}_3$ , negro; continuado por  $\text{V}_2\text{O}_4$ , azul, y terminando en  $\text{V}_2\text{O}_5$ , rojizo. Puede haber mezclas de dichos óxidos con coloraciones diferentes a las antes descritas.<sup>21</sup>



Las propiedades fisicoquímicas de éste compuesto se resumen a continuación en la tabla 1.

**Tabla 1.** Propiedades Fisicoquímicas del vanadio.<sup>22</sup>

Símbolo químico	V
Número atómico	23
Estados de oxidación	+2,+3,+4,+5
Electronegatividad	1,63
Radio covalente (Å)	1,21
Radio iónico (Å)	0,78
Radio atómico (Å)	1,24
Configuración electrónica	[Ar]3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>
1er potencial de ionización (Kj/mol)	650,7
Masa atómica (g/mol)	50,9415
Densidad (g/ml)	6,11
Punto de ebullición (°C)	3409
Punto de fusión (°C)	1902

### 1.3 Química del vanadio en solución.

La química del vanadio es muy compleja, sus principales estados de oxidación en disolución acuosa son: +5, +4, +3, +2, el cual se pueden observar en la tabla 2 la coloración de sus disoluciones y especies que se forman. Siendo los estados de oxidación +5 y +4 los más estables al aire. Las disoluciones acuosas de V(III) tienden a oxidarse y formar V(IV/V) a *pH* ácidos, mientras que el V(II), es tan inestable que reacciona con el agua.<sup>23</sup>

**Tabla 2.** Estados de oxidación del vanadio en disolución acuosa, coloración de sus disoluciones y especies que las forman.<sup>20</sup>

Valencia	Coloración	Condiciones	Especies
2+	Violeta		$V^{2+}$
3+	Verde	$pH < 3$	$V^{3+}$ , $VOH^{2+}$ , $V_2(OH)_2^{4+}$ , $V(OH)_2^+$
4+	Azul	$pH < 4$	$VO^{2+}$ , $VOH^+$ , $V_2(OH)_2^{2+}$ , $V(OH)_2$
		$pH > 4$	$VO(OH)_2(s)$ $(HV_8O_{19})_n^{5n-32}$ $V_{18}O_{42}^{12-}$
5+	Amarillo	$pH < 2$	$VO_2^+$
	Anaranjada	$3 < pH < 7$	$H_nV_{10}O_{28}^{n-6}$ (n=3-0) $VO_3^-$ , $V_4O_{12}^{4-}$ , $V_2O_6^{2-}$ , $V_5O_{15}^{5-}$
	Incolora	$8 < pH < 10$	$VO_3^-$ , $V_2O_6^{2-}$ $HV_4O_{13}^{5-}$ , $HV_2O_7^{3-}$ $V_4O_{13}^{6-}$ , $HVO_4^{2-}$ $V_2O_7^{2-}$
		$11 < pH < 14$	$HVO_4^{2-}$ , $V_2O_7^{2-}$ , $VO_4^{3-}$

Los complejos de vanadio en cualquiera de sus estados de oxidación pueden existir en solución acuosa, pero en el caso de V(III) y V(II), es necesario mantener condiciones especiales. Los iones de V(IV) y V(V) están gobernados por la formación de oxovanadios, y contienen la unidad  $VO^{2+}$  y  $VO_2^+$  respectivamente.<sup>18</sup>

Forma complejos tanto aniónicos como catiónicos en el intervalo de  $pH$  fisiológico (2-8).<sup>2</sup> Como metal duro, los iones de vanadio prefieren la coordinación de moléculas O-donadoras, y especialmente que contengan ligandos O-donadores con carga negativa, tal y como los carboxilatos, fenolatos, fosfatos, alcoholatos, etc.<sup>14</sup> En

proporción similar, el metal también favorece la coordinación con bases nitrogenadas, con el átomo de nitrógeno aportando su par de electrones disponibles. De igual manera, se pueden comportar también los átomos de azufre, como los pertenecientes a grupos tioles. Ejemplos de estos modos de coordinación se han estudiado en su mayoría con bioligandos como la histidina, la cisteína, adenina, glicina, ácido aspártico, penicilina y otros compuestos aminocarboxílicos y piridincarboxílicos.<sup>11,13,14,24</sup> Principalmente para este trabajo, importa señalar la química del vanadio(III) con compuestos de este tipo.

### 1.3.1 Química acuosa del vanadio(III)

El vanadio(III) es el estado de oxidación más bajo que puede ser razonablemente considerado estable en solución acuosa. El acuoso ión  $[V(H_2O)_6]^{3+}$  puede ser obtenido disolviendo el óxido  $V_2O_3$  en medio ácido; por electrólisis, a través de una reducción química de una solución acuosa de vanadio(IV) o (V),<sup>5</sup> también se puede lograr por la disolución acuosa en medio ácido de la sal  $VCl_3$ .<sup>18</sup> Debido a la facilidad con la que estas soluciones se oxidan al aire, con un potencial estándar de reducción de 0,337 V (vs NHE) en solución fuertemente ácida, para su estudio se hace indispensable la presencia de un medio completamente anaeróbico, que se puede conseguir manteniendo la solución bajo una atmósfera continua de nitrógeno o argón.

El ion acuoso de vanadio(III) es de color azul – verdoso y exhibe bandas de absorción características en la región visible con  $\lambda_{min} = 400$  nm ( $\epsilon = 9,3$ ) y  $\lambda_{max} = 595$  nm ( $6,0$ )<sup>5</sup> (Figura 3), estos máximos han sido atribuidos a las transiciones  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  y  ${}^3T_{1g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}$ .<sup>25,26</sup>

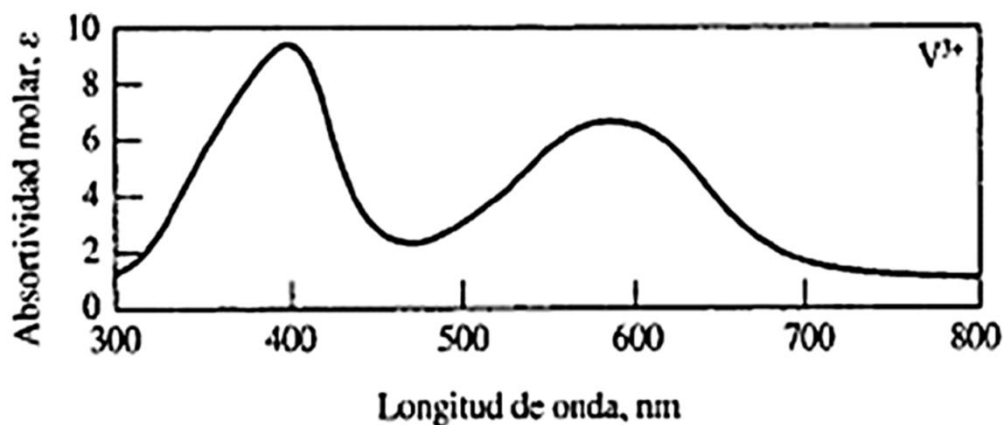


Figura 3. Espectro de absorción UV-visible del Vanadio(III) en solución acuosa.<sup>20</sup>

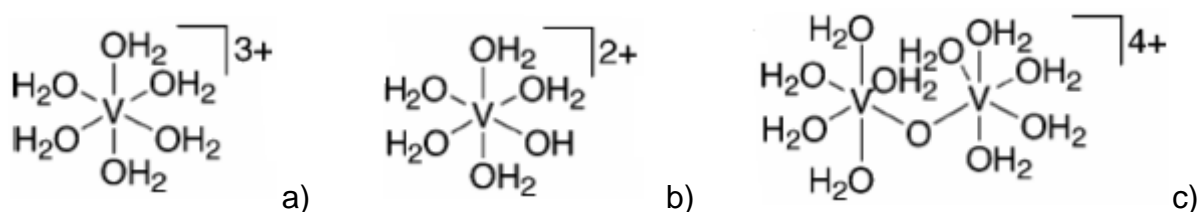
### 1.3.2 Estudio de la hidrólisis del vanadio(III) en solución acuosa

El estudio de la hidrólisis del vanadio(III) en solución acuosa constituye un punto importante para el análisis del metal con otros sistemas, ya que hay que tomar en cuenta cuales son las posibles reacciones que compiten a medida que se aumenta el  $pH$  de la solución.

Autores como Debbie Crans<sup>5</sup> reportan cuales son las especies resultantes de la hidrólisis del vanadio(III). La especie simple  $[V(H_2O)_6]^{3+}$  existe sólo en solución fuertemente ácida  $pH < 1,0$ ; mientras que la primera hidrólisis del complejo hexaacuo,  $[V(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ , ocurre entre  $pH 1,0 - 3,5$ .

A medida que se incrementa el  $pH$  de la solución a valores mayores de 3,5, el V(III) dimeriza a la forma  $[V_2(\mu^2-O)(H_2O)_{10}]^{4+}$ , esta especie, de la cual se hablará más adelante con mayor énfasis, se puede observar espectroscópicamente en 420 nm con una constante de absorptividad molar aproximadamente de  $3000 \pm 50 M^{-1}.cm^{-1}$ . Al seguir aumentando el  $pH$  aparecen la formación del trímero y el tetrámero  $[V_3(OH)_8(H_2O)_{10}]^+$  y  $V_4(OH)_{12}(H_2O)_{12}$  respectivamente. Todavía la existencia de estas dos últimas especies está cuestionada por diferentes autores. En trabajos realizados por P. Buglyó y D. Crans<sup>5,24</sup> señalan la hidrólisis del vanadio hasta el trímero, el cual difiere de los

resultados obtenidos por R. Meier y Kanamori<sup>27</sup> en donde proponen la existencia del tetrámero. Esto se debe a que la especiación de la hidrólisis es sensitiva a la concentración del medio iónico que se utiliza.<sup>24</sup> En la figura 4 se muestran las estructuras del ion hexaacuo de vanadio(III), y el producto de las primeras dos hidrólisis propuestas por Debbie Crans.<sup>5</sup>



**Figura 4.** Estructuras de las especies que se forman con la hidrólisis del V(III).

(a) ion hexaacuo  $[V(H_2O)_6]^{3+}$ , (b)  $[V(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ , (c) estructura del dímero  $[V_2(\mu^2-O)(H_2O)_{10}]^{4+}$ .<sup>5</sup>

Finalmente, con el sucesivo incremento del *pH* de la solución, aproximadamente a *pH* = 4,5 comienza a formarse una turbidez de la misma, lo cual ocurre como consecuencia de la formación del hidróxido de vanadio,  $\{V(OH)_3\}_n$  ( $K_{ps} = 4 \times 10^{-35} M$ )<sup>4</sup>, insoluble en solución acuosa.<sup>5</sup>

A continuación se muestra la hidrólisis del V(III) y sus respectivas constantes de formación en la tabla 3.

**Tabla 3.** Hidrólisis del V(III) y constantes de formación 3,0 M KCl, 25 °C.

Notación	log $\beta$	Referencia
$[\text{V}(\text{OH})]^{2+}$	-3,07	28
$[\text{V}_2(\text{OH})_2]^{4+}$	-3,94	
$[\text{V}_2\text{O}(\text{OH})]^{3+}$	-7,87	
$[\text{V}(\text{OH})]^{2+}$	-2,17	18, 24
$[\text{V}_2(\text{OH})_2]^{4+}$	-2,76	
$[\text{V}(\text{OH})_2]^+$	-6,27	
$[\text{V}_3(\text{OH})_8]^+$	-21,96	
$[\text{V}(\text{OH})]^{2+}$	-2,60	27
$[\text{V}_2(\text{OH})_2]^{4+}$	-3,59	
$[\text{V}(\text{OH})_2]^+$	-6,83	
$[\text{V}_3(\text{OH})_8]^+$	-23,3	
$[\text{V}_4(\text{OH})_{12}]$	-33,80	

### 1.3.3 Estudio de la formación del dímero $[\text{V}_2(\mu^2\text{-O})(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$

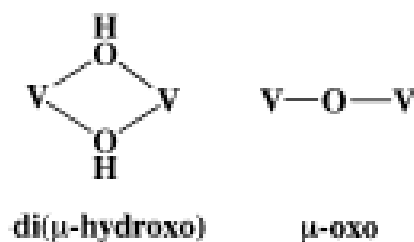
Los complejos de vanadio (III) que muestran un puente oxo-enlazante ha sido un tema de gran interés en los últimos años. El estudio de esta especie está motivado por las propiedades magnéticas y espectroscópicas que presenta.<sup>29</sup>

La primera evidencia física que se observó entre las diferentes especies de vanadio que se forman en solución acuosa fue un intenso cambio de color del verde-azulado, característico del acuo catión, a un color marrón oscuro. Adicionalmente, en el espectro de absorción se observa conjuntamente la aparición de una intensa banda

alrededor de 420 nm durante la hidrólisis. Este mismo efecto fue observado en la especie *Ascidia oblicua* por Boeri y Ehrenberg, y más recientemente en *Ascidia ceratodes* por Anderson y Swinehart.<sup>30</sup>

Pajdowski señaló que dicha banda se debía a la especie de color marrón y correspondía a una banda de transferencia de carga (TC) para el complejo dimérico de V(III), el cual definió como un puente di( $\mu$ -hidroxo) – enlazante.

La especie de color marrón fue analizada por espectroscopia Raman con una solución acuosa de  $V_2(SO_4)_3$  y dos alternativas fueron planteadas para la estructura del dímero, cuyas estructuras se muestran en la figura 5.



**Figura 5.** Estructuras propuestas para el dímero de V(III).<sup>7</sup>

La estructura del dímero fue determinada por Kanamori y colaboradores<sup>7</sup> usando una mezcla isotópica (1:1) de  $H_2^{16}O$  y  $H_2^{18}O$ . Si la especie marrón adoptaba la estructura di( $\mu$ -hidroxo), tres especies isotópicas deberían encontrarse en solución,  $V(^{16}OH)_2V$ ,  $V(^{16}OH)(^{18}OH)V$  y  $V(^{18}OH)_2V$  en relación 1:2:1. Por el contrario, si la especie dimérica adoptaba la configuración  $\mu$ -oxo, sólo dos especies isotópicas deberían verse,  $V - ^{16}O - V$  y  $V - ^{18}O - V$  en relación 1:1. Por espectroscopia Raman se observó sólo dos señales en una relación 1:1 indicando que el oxo compuesto es la unidad que se encuentra presente en el dímero.<sup>7</sup>

La relevancia de la banda de absorción en 420 nm y su correlación con el oxo-dímero fue confirmada luego por Kanamori y colaboradores,<sup>30</sup> a través de un análisis cristalográfico de rayos X de la especie  $[V_2(L-his)_4(O)] \cdot 2H_2O$  (L-his = histidinato).

No todos los compuestos de vanadio generan la formación del dímero, existen algunos tipos de ligandos que favorecen su formación, mientras que hay otros que la evitan. Por lo tanto, se hace interesante identificar qué tipo de ligandos son capaces de hacer que el vanadio dimerice y cuáles no. Kanamori<sup>7</sup> estudió la coordinación del vanadio(III) con diferentes ligandos aminopolicarboxilatos y encontró que aquellos ligandos que favorecían la hexacoordinación generaban la formación del dímero, mientras que aquellos que dirigían la estereoquímica hacia especies heptacoordinadas no permitían la formación del  $\mu$ -oxo compuesto.<sup>7</sup> De acuerdo a lo antes expuesto, se hace necesario investigar la importancia de la química de los ligandos.

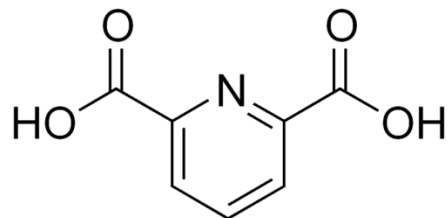
#### **1.4 Química de los ligandos (ácido dipicolínico, ácido oxálico, ácido ftálico y ácido malónico)**

Es importante señalar la química de coordinación de los ligandos, debido a que de estos dependen la estructura, estequiometría y estabilidad de los complejos que estos forman. A continuación se señalan las principales características de cada uno de los ligandos que intervienen en la formación de los complejos ternarios en este trabajo.

##### **1.4.1 Ácido dipicolínico**

El ácido dipicolínico ( $H_2dipic$ ) es el nombre abreviado del ácido piridin-2,6-dicarboxílico. Recientemente este ácido ha llamado la atención de los investigadores por su baja toxicidad para ser utilizado como ligando.<sup>31</sup> Posee dos grupos carboxilatos en posición *orto* que se encuentran adyacentes al nitrógeno del anillo piridínico, y se comporta como un ligando potencialmente tridentado (Figura 6).



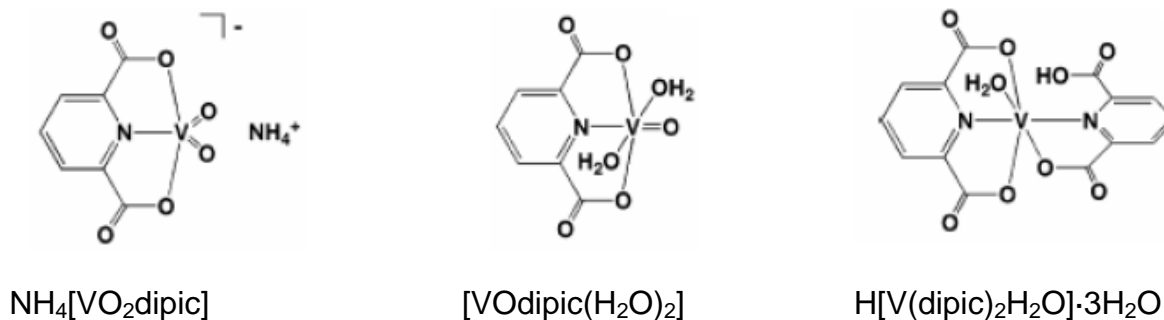


**Figura 6.** Estructura básica del ácido dipicolínico.

El ácido dipicolínico es un versátil donador N-O capaz de formar complejos quelatos estables. Este puede formar complejos con diversos iones metálicos en los cuales puede estar como un ligando, bidentado o tridentado, estabilizando estados de oxidación poco estables. Ha mostrado ser muy útil en química analítica, como inhibidor de corrosión, descontaminante de reactores nucleares y otros intereses biológicos dentro de los cuales cabe mencionar su capacidad para inhibir la enzima GA 2 $\beta$ -hidroxilasa e inhibe el mecanismo relacionado con la enzima 4-hidroxilasa.<sup>32</sup>

El comportamiento de este ligando y el vanadio se ha estudiado con la formación de compuestos de oxovanadio(V) y oxovanadio(IV). El complejo con V(V), [VO<sub>2</sub>dipic]<sup>-</sup>, fue caracterizado por D. Crans y colaboradores.<sup>31</sup> La coordinación de este ligando con vanadio(III) es un tema reciente de estudio. En 1998, Chatterjee reportó el primer complejo con ácido carboxílico  $\alpha$ -N-heterocíclico, con una geometría bipirámide pentagonal; este complejo, el [V(dipic)(pic)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O, fue estudiado por cristalografía de rayos X y mostró que ambos ligandos piridincarboxílicos ocupaban la posición ecuatorial del pentágono mientras que, dos moléculas de agua se ubicaban en las posiciones axiales.<sup>32</sup>

Por otro lado, se estudió la especiación y la actividad biológica de varios complejos de vanadio en sus tres estados de oxidación y su interacción con este ligando. En el año 2005 se reportó la actividad insulino mimética de los complejos NH<sub>4</sub>[VO<sub>2</sub>dipic], [VOdipic(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] y H[V(dipic)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O] $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O cuyas estructuras se muestran en la figura 7.<sup>18</sup>



**Figura 7.** Estructura de los complejos de V(V,IV y III) con ácido dipicolínico.<sup>18</sup>

La actividad insulino mimética de estos complejos se evaluó como la capacidad de disminuir los niveles de glucosa en plasma sanguíneo en ratas Wistar con diabetes inducida con estreptozotocina (STZ), y los resultados obtenidos indican una mejor actividad para el complejo con vanadio(V), mientras que el ligando sólo no mostró disminuciones significativas de la glicemia.<sup>18</sup>

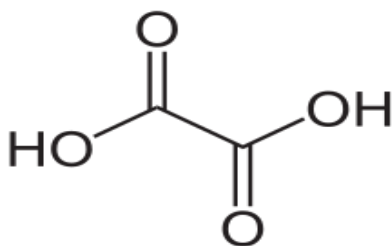
En la tabla 4 se presentan valores de  $pK_a$  del ácido dipicolínico, obtenidos por medio de medidas de  $fem(H)$  en condiciones similares a las establecidas para la realización del presente trabajo.<sup>33</sup>

**Tabla 4.** Valores de  $pK_a$  reportados en la bibliografía para el sistema  $\text{H}^+$ -dipicolínico.

Medio iónico / °C	$pK_{a1}$ ( $3\sigma$ )	$pK_{a2}$ ( $3\sigma$ )	Referencia
KCl 1.0 M / 25	-	4,424	34
KCl 3.0 M / 25	2,57 (2)	4,68 (3)	35
KCl 0.1 M / 30	2,16	4,76	36
$\text{NaClO}_4$ 0,5M / 25	2,18	0,49	37

### 1.4.2 Ácido oxálico

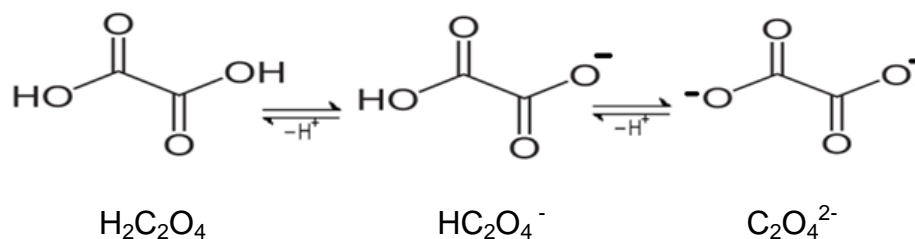
El ácido oxálico o también conocido como ácido etanodióico (HOOC–COOH) (Figura 8), es un sólido blanco cristalino, y entre todos los ácidos orgánicos diácidos, éste es el de estructura más sencilla, de masa molecular 90,03 g/mol, punto de fusión 101 °C, punto de ebullición 157°C(sublimación). Es un ácido fuerte ( $pK_{a1} = 1,46$ ;  $pK_{a2} = 4,40$ ), el cual forma compuestos solubles en solución acuosa con las sales de  $K^+$  y  $Na^+$ , y otras menos solubles con metales alcalinotérreos.



**Figura 8.** Estructura del Ácido Oxálico.

Como consecuencia de las bajas constantes de protonación del ácido oxálico, éste ligando forma complejos bastante estables con VO(IV) a  $pH$  fuertemente ácido para generar las especies  $VOC$  y  $VOC_2$ , es decir las relaciones metal – ligando 1:1 y 1:2 respectivamente. Para valores de  $pH$  mayores de 6 se presume la formación de especies dinucleares.<sup>38</sup>

El ión oxalato se comporta como un ligando bidentado. Los átomos de carbono se encuentran unidos entre sí por un enlace simple. La molécula es capaz de soportar una carga negativa, debido a que los átomos de oxígeno son atractores de carga, a continuación se muestra en la figura 9 el equilibrio ácido-base del ácido oxálico.



**Figura 9.** Equilibrio ácido-base del ácido oxálico <sup>39</sup>

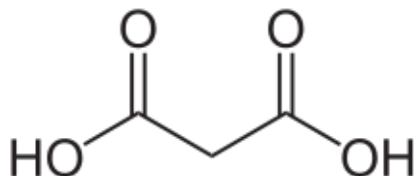
En la tabla 5 se presentan las constantes de acidez del sistema  $\text{H}^+$  - ácido oxálico, obtenidos por medio de medidas de  $fem(H)$  en condiciones similares a las establecidas para la realización del presente trabajo.

**Tabla 5.** Constantes de acidez del sistema  $\text{H}^+$  - ácido oxálico, reportadas en la bibliografía, todas en KCl 3,0 M a 25°C.

$pK_{a_1} (3\sigma)$	$pK_{a_2} (3\sigma)$	Referencia
1,24	3,73	40
1,22	3,76	41
1,27(1)	3,93(4)	42
1,188(4)	4,100(4)	43

El sistema V(III) – ácido oxálico fue estudiado previamente por el Vito Lubes en colaboración con el Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela,<sup>17</sup> en este sistema se detectó la formación de los complejos  $[\text{V}(\text{Hox})]^{2+}$ ,  $[\text{V}(\text{ox})]^+$ ,  $[\text{V}(\text{ox})(\text{OH})]$ ,  $[\text{V}(\text{ox})(\text{OH})_2]$ ,  $[\text{V}(\text{ox})_2]^+$ ,  $[\text{V}(\text{ox})_2(\text{OH})]^{2-}$ ,  $[\text{V}(\text{ox})_3]^{3-}$  y  $[\text{V}(\text{ox})_3(\text{OH})]^{4-}$ .

### 1.4.2 Ácido malónico



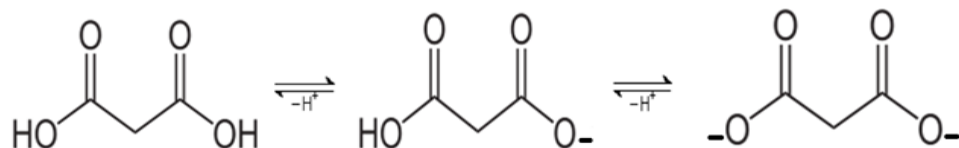
**Figura 10.** Estructura del ácido malónico

El ácido malónico (nombre IUPAC: ácido propanodióico) es un ácido con estructura  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ , figura 10. Su nombre deriva de la palabra latina *malum* que significa manzana. La sal cálcica del ácido malónico se encuentra en la raíz de la remolacha.

El ácido malónico inhibe al succinato deshidrogenasa en el ciclo del ácido cítrico. Su fórmula condensada es  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$ , su masa molecular es 104,06 g/mol. Tiene importancia a causa de su amplio uso en las síntesis orgánicas puesto que tiene propiedades análogas a las del acetato de etilo. Cuando el ácido malónico se calienta por encima de su punto de fusión, pierde uno de sus grupos carboxílicos, que se descomponen con desprendimiento de  $\text{CO}_2$ , este proceso se llama descarboxilación.<sup>44</sup>

El ácido malónico se halla presente en el jarabe de azúcar de remolacha, pero se encuentra poco extendido en el reino vegetal. El ácido malónico cristalizado funde a  $135,6\text{ }^\circ\text{C}$ , ligeramente por encima de esta temperatura desprende dióxido de carbono y se transforma en ácido acético, sus sales se llaman malonatos.<sup>45</sup>

Seguidamente se muestran los equilibrios ácido-base del ácido malónico (Figura 11).



**Figura 11.** Equilibrios ácido-base del ácido malónico.

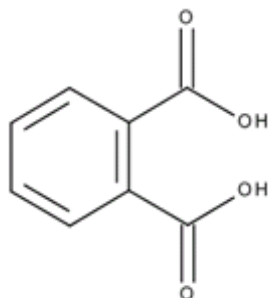
En la tabla 6 se presentan las constantes de acidez del sistema  $H^+$ - ácido malónico, obtenidos por medio de medidas de  $fem(H)$  en condiciones similares a las establecidas para la realización del presente trabajo.

**Tabla 6.** Constantes de acidez del sistema  $H^+$ - ácido malónico reportadas en la literatura, en KCl 3,0 M a 25°C

$pK_{a1}$ ( $3\sigma$ )	$pK_{a2}$ ( $3\sigma$ )	Referencia
2,67(2)	5,14(3)	46
2,80(1)	5,20(3)	47
2,54(2)	4,99(5)	48

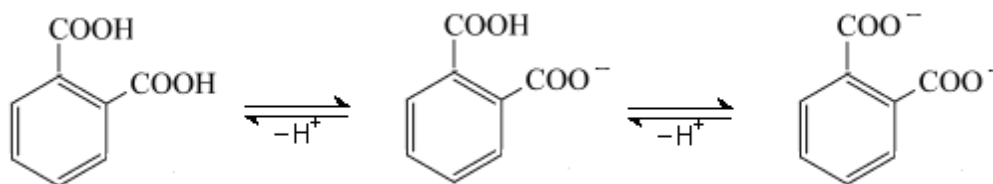
### 1.4.3 Ácido ftálico

El ácido ftálico ( $C_6H_4(CO_2H)_2$ ) o ácido 1,2-bencendicarboxílico (Figura 11), es una sustancia incolora, soluble en agua y en alcohol. Está conformado por un anillo bencénico con dos grupos carboxi en posición 1 y 2 lo que le permite actuar como un ligando bidentado con coordinación  $COO^-$ ,  $COO^-$ . Su nombre deriva del naftaleno del cual se generaba antiguamente por oxidación. Hoy en día la síntesis se basa en la oxidación de o-xileno.<sup>49</sup>



**Figura 12.** Estructura del ácido ftálico.

A continuación se muestran los equilibrios ácido-base del ácido ftálico ó ácido 1,2-bencendicarboxílico (Figura 13).



**Figura 13.** Equilibrios ácido-base del ácido 1,2- bencendicarboxílico ó ácido ftálico.<sup>49</sup>

En la tabla 7 se presentan las constantes de acidez del sistema  $H^+$  - ácido ftálico, obtenidos por medio de medidas de  $fem(H)$  en condiciones similares a las establecidas para la realización del presente trabajo.

**Tabla 7.** Constantes de acidez del sistema  $H^+$ - ácido ftálico reportadas en la bibliografía en KCl 3,0 M a 25 °C.

$pK_{a1}$ ( $3\sigma$ )	$pK_{a2}$ ( $3\sigma$ )	Referencia
2,83	4,97	50
2,95(3)	4,76(7)	51

## 1.5 Características espectroscópicas del vanadio(III)

Los distintos arreglos entre los átomos de una molécula y sólidos son responsables del comportamiento químico y físico de un compuesto. En el caso de las transiciones electrónicas de complejos metálicos, la formación de cromóforos está determinada por la estructura electrónica del estado fundamental de la molécula y de la ubicación de los estados excitados.

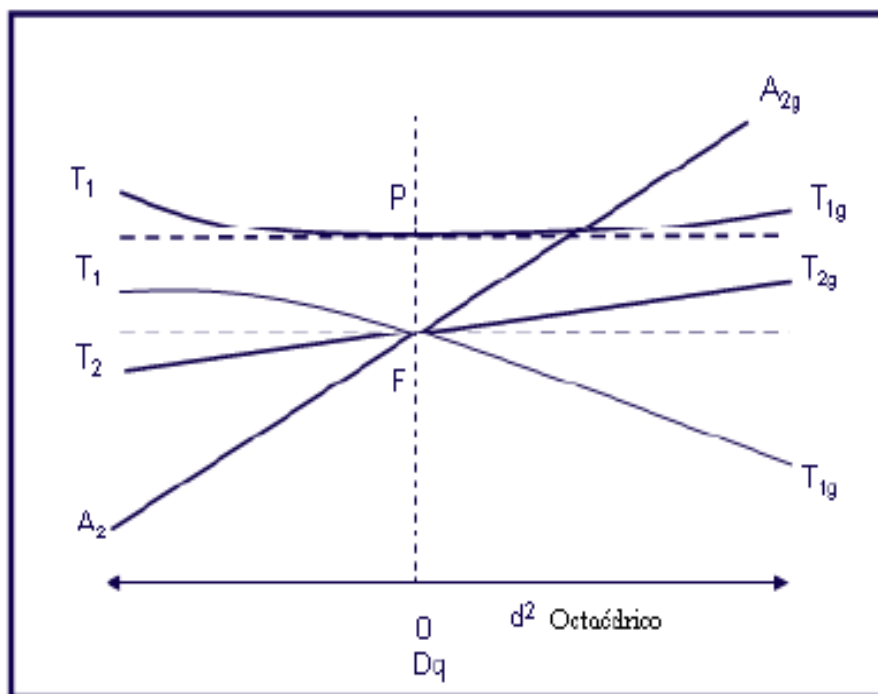
La espectroscopia UV–visible resulta una herramienta útil para la caracterización de complejos que no se han aislado. El cambio en las bandas de absorción, tales como, ensanchamiento, corrimiento a valores de mayor o menor longitud de onda ( $\lambda$ ), aumento ó disminución de la intensidad de la absorbancia, son resultados de que, en el átomo metálico central está ocurriendo un cambio químico y que muy posiblemente, se deba a la coordinación de uno o más ligandos al centro metálico. En algunos casos, los cambios en el espectro también pueden deberse por cambios en el estado de oxidación. Por otro lado, también es muy común observar la aparición de bandas, generalmente de alta intensidad, que corresponde a transferencias de carga entre orbitales del ligando y orbitales del metal.

Es importante conocer que la intensidad de las bandas en un espectro electrónico puede ser explicada por las reglas de selección. Sin entrar mucho en detalle, esta ley predice que: a) no pueden ocurrir transiciones con cambios en la multiplicidad de spin (prohibidas por el spin) y b) en todas las moléculas con centro de simetría están prohibidas las transiciones por la paridad, ( $g \rightarrow g$ ) o ( $u \rightarrow u$ ), (prohibidas por Laporte). Transiciones prohibidas por el spin y por Laporte son de baja intensidad, por el contrario las permitidas por ambas leyes poseen coeficientes de absorción molar elevados.

La configuración electrónica del vanadio cerovalente es  $[\text{Ar}] 3d^3 4s^2$  como se mencionó en la Tabla 2, por lo tanto, para el V(III) la configuración electrónica de la última capa de valencia corresponde a un  $d^2$  ( $t_{2g}^2, e_g^0$ ), en geometría octaédrica. El término espectroscópico fundamental para esta configuración es  ${}^3F(T_{2g})$  la cual se



desdobra en tres estados excitados que son  ${}^3T_{2g}$  y  ${}^3A_{2g}$  del término F y  ${}^3T_{1g}$  del término espectral P. Este efecto se muestra en el siguiente diagrama de Orgel (Figura 14), las líneas punteadas corresponden al estado fundamental del ion libre, y las líneas continuas señalan el desdoblamiento en los niveles de energías del estado fundamental al estado excitado.<sup>52</sup>



**Figura 14.** Diagrama de Orgel para un ion  $d^2$  de configuración octaédrica<sup>52</sup>

En el diagrama de Orgel se observa que hay tres transiciones posibles, la de menor energía, que aparece a mayor longitud de onda, corresponde a la transición de  ${}^3T_{1g}(F)$  a  ${}^3T_{2g}(F)$  ( $\lambda = 595 \text{ nm}$ )<sup>49</sup> y posee un coeficiente de extinción molar  $\epsilon = 6,0 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ; la segunda ocurre como consecuencia de la transferencia electrónica del  ${}^3T_{1g}(F)$   ${}^3T_{1g}(P)$ ,<sup>11</sup> aparece en  $400 \text{ nm}$  con  $\epsilon = 9,5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , y la tercera banda, la más energética, la cual envuelve dos electrones en  $e_g^2$ , no se observa en el intervalo de  $300 - 800 \text{ nm}$ , y emerge como una banda muy intensa en la región ultravioleta.<sup>53</sup>

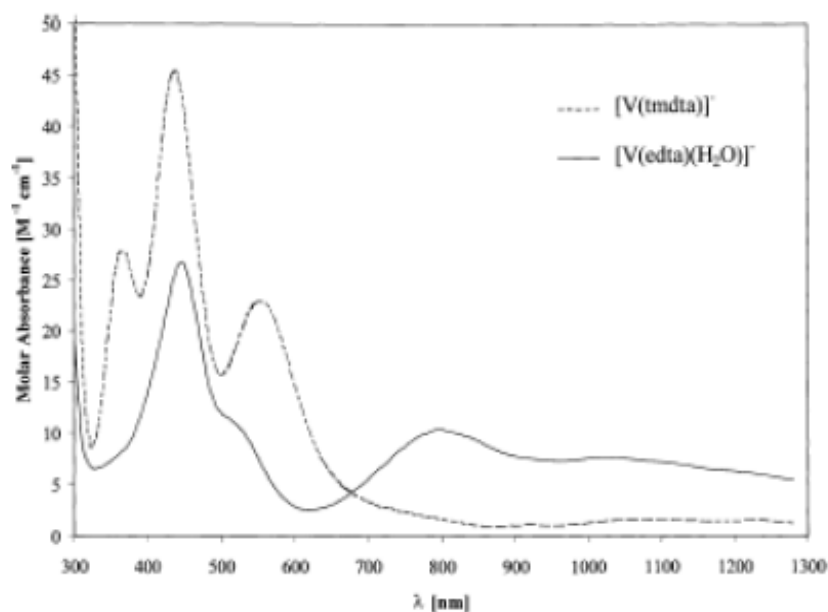
Aparte de los bandas de transición  $d - d$  ya señaladas, también pueden aparecer otras como consecuencia de la coordinación de los ligandos, por ejemplo

bandas de transferencia de carga ligando – metal y otras que aparecen como consecuencia del número de coordinación.

### 1.5.1 Bandas de transición d – d en compuestos heptacoordinados

A lo largo de los años muchos investigadores se han encontrado con sistemas de vanadio(III) que forman complejos con números altos de coordinación, como por ejemplo complejos heptacoordinados. Para la diferenciación entre compuestos de NC 6 y NC 7 ha sido común el uso de técnicas espectroscópicas, como absorción UV–visible, ya que diferentes autores han observado que exclusivamente en complejos heptacoordinados aparece una banda característica entre 700 y 800 nm. Por lo tanto este criterio ha sido aplicado para asignar números de coordinación a complejos que aún no han sido aislados.<sup>54</sup>

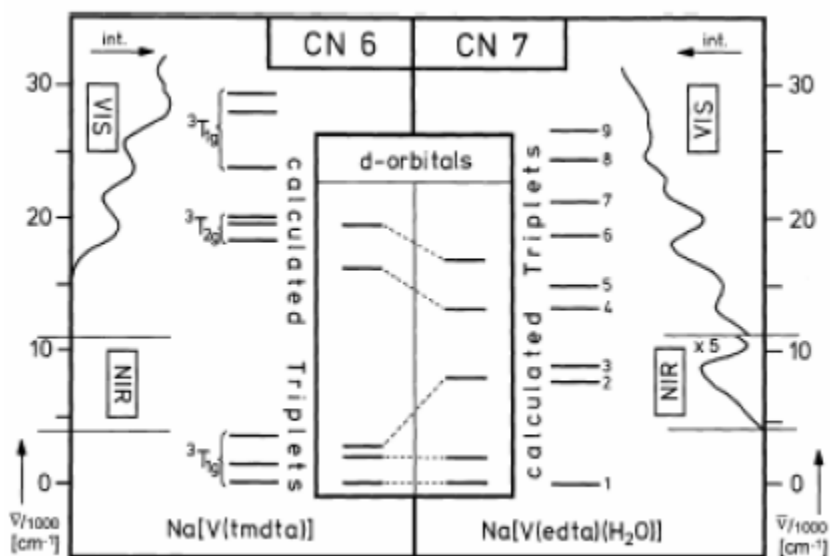
Kanamori estudió diferentes ligandos aminopolicarboxílicos y encontró diferencias entre los ligando estudiados,<sup>8</sup> entre ellos se tiene los espectros de absorción para el complejo hexacoordinado con (tmdta),  $[V(tmdta)]^-$  y el complejo heptacoordinado con (edta),  $[V(edta)(H_2O)]^-$ , los cuales se muestran en la figura 15.



**Figura 15.** Espectro de absorción UV – visible para los complejos  $[V(tmdta)]^-$  y  $[V(edta)(H_2O)]^-$ .<sup>27</sup>

En la figura 15 se puede observar la banda que se forma en  $\sim 800$  nm como consecuencia de la heptacoordinación del complejo con edta, mientras que el complejo hexacoordinado mantiene las bandas en 595 nm y 400 nm descritas anteriormente como transiciones d – d.

Este efecto se puede explicar por el tipo de desdoblamiento que sufren los orbitales cuando la molécula toma alguna conformación mayor a la octaédrica. Esto se puede observar en la figura 16.



**Figura 16.** Espectro de absorción de microcristales de  $\text{Na}[\text{V}(\text{tmdta})]$  (izquierda), y  $\text{Na}[\text{V}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]$  (derecha).<sup>27</sup>

En la figura 16 se observa cómo ocurre un rompimiento de la degeneración del estado triplete  ${}^3T_{1g}(\text{F})$  cuando se pasa de un configuración octaédrica a un estado de mayor geometría. Esto origina una nueva transición que es la responsable de la banda entre 700 – 800 nm.

### 1.5.2 Bandas de transferencia de carga relacionadas con el dímero V – O – V

Los oxo - complejos de vanadio(III) han sido un tema de considerable importancia en los últimos años, motivado por el interés de su estructura, propiedades magnéticas y espectroscópicas. El espectro electrónico de todos los complejos oxo-enlazados exhiben una intensa banda de absorción máxima ( $\epsilon > 3000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) en la región visible.<sup>29</sup> La formación del dímero, que da color marrón oscuro a la solución, viene acompañado con la aparición de dos bandas una alrededor de 500 - 530 nm (mayor intensidad) y otra cerca de 620 nm.<sup>7</sup>

**2. ANTECEDENTES**

## 2.1 Sistema H<sup>+</sup>-V(III)-ácido dipicolínico

En el año 2005, Lubes V.<sup>12</sup> estudió el sistema H<sup>+</sup>-V(III)-ácido picolínico y dipicolínico, utilizando medidas de *emf*(H) y UV-Vis en KCl 3.0M a 25 °C, reportando la formación de los complejos mostrados en la tabla 8.

**Tabla 8.** Valores de  $pK_a$  reportados en la bibliografía para el sistema H<sup>+</sup>-V(III)-dipicolínico.

Reacción	log $\beta_{pqr}$	Referencia
$V^{3+} + H_2L \rightleftharpoons [VL]^{2+} + 2H^+$	1,16(2)	12
$H_2O + V^{3+} + H_2L \rightleftharpoons V(OH)L + 3H^+$	-3,38(3)	
$2H_2O + V^{3+} + H_2L \rightleftharpoons [V(OH)_2L]^- + 4H^+$	-10,36(2)	
$V^{3+} + 2H_2L \rightleftharpoons V(HL)(L) + 3H^+$	1,85(3)	
$V^{3+} + 2H_2L \rightleftharpoons [VL_2]^- + 4H^+$	-0,96(2)	

Lubes concluyó que los complejos V(III)- ácido dipicolínico son más estables que sus homólogos con ácido picolínico, lo cual indica que el ligando ácido dipicolínico se coordina al vanadio por el nitrógeno de la piridina y los dos oxígenos de los grupos carboxílicos, actuando como un ligando tridentado.

## 2.2 Sistema H<sup>+</sup>-V(III) – Ácido oxálico

Bricual J.<sup>46</sup> en colaboración con el Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela, estudió en el año 2004, el sistema H<sup>+</sup> - V(III) - ácido oxálico, empleando medidas de *emf*(H), a 25 °C y en KCl 3,0 M, reportaron la formación de las especies mostradas en la tabla 9.

**Tabla 9.** Valores de  $pK_a$  reportados en la bibliografía para el sistema H<sup>+</sup>-V(III)-oxálico.

Reacción	log $\beta_{pqr}$	Referencia
$V^{3+} + H_2L \rightleftharpoons [VHL]^{2+} + H^+$	6,84(3)	46
$V^{3+} + H_2L \rightleftharpoons [VL]^+ + 2H^+$	5,16(3)	
$V^{3+} + H_2L \rightleftharpoons V(OH)L + 3H^+$	0,97(5)	
$V^{3+} + H_2L \rightleftharpoons [V(OH)_2L]^- + 4H^+$	-4,76(7)	
$V^{3+} + 2H_2L \rightleftharpoons [VL_2]^- + 4H^+$	6,37(8)	
$V^{3+} + 2H_2L \rightleftharpoons [V(OH)L_2]^{2-} + 5H^+$	1,6(1)	
$V^{3+} + 2H_2L \rightleftharpoons [V(OH)_2L_2]^{2-} + 6H^+$	-	
$V^{3+} + 3H_2L \rightleftharpoons [VL_3]^{3-} + 6H^+$	7,23(6)	
$V^{3+} + 3H_2L \rightleftharpoons [(OH)VL_3]^{4-} + 7H^+$	1,15(7)	

### 2.3 Sistema H<sup>+</sup>-V(III) – Ácido malónico

Bricual, J.<sup>46</sup> en colaboración con el Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela, estudió en el año 2004, el sistema H<sup>+</sup>-V(III)-ácido malónico, empleando medidas de *emf*(H), a 25°C y en KCl 3,0 M, reportando la formación de las siguientes especies (Tabla 10).

**Tabla 10.** Valores de *pK<sub>a</sub>* reportados en la bibliografía para el sistema H<sup>+</sup>-V(III)-malónico.

Reacción	log β <sub>pqr</sub>	Referencia
$V^{3+} + H_2L \rightleftharpoons [VHL]^{2+} + H^+$	6,74(5)	46
$V^{3+} + H_2L \rightleftharpoons [VL]^+ + 2H^+$	5,04(5)	
$V^{3+} + H_2L \rightleftharpoons V(OH)L + 3H^+$	-	
$V^{3+} + H_2L \rightleftharpoons [V(OH)_2L]^- + 4H^+$	-	
$V^{3+} + 2H_2L \rightleftharpoons [VL_2]^- + 4H^+$	7,11(3)	
$V^{3+} + 2H_2L \rightleftharpoons [V(OH)L_2]^{2-} + 5H^+$	4,07(4)	
$V^{3+} + 2H_2L \rightleftharpoons [V(OH)_2L_2]^{2-} + 6H^+$	-1,05(6)	
$V^{3+} + 3H_2L \rightleftharpoons [VL_3]^{3-} + 6H^+$	4,09(7)	
$V^{3+} + 3H_2L \rightleftharpoons [(OH)VL_3]^{4-} + 7H^+$	0,34(5)	



## 2.4 Sistema $H^+ - V(III)$ – Ácido ftálico

Goncalves, M.<sup>49</sup> en colaboración con el Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela, estudió en el año 2007, el sistema  $H^+ - V(III)$ –ácido ftálico, empleando medidas de  $emf(H)$ , a 25°C y en KCl 3,0 M, reportando la formación de las especies mostradas en la tabla 11.

**Tabla 11.** Valores de  $pK_a$  reportados en la bibliografía para el sistema  $H^+ - V(III)$ -ftálico.

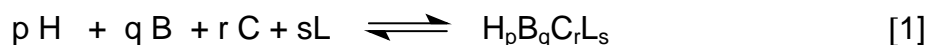
Reacción	$\log \beta_{pqr}$	Referencia
$V^{3+} + H_2C \rightleftharpoons [VHC]^{2+} + H^+$	7,84(5)	49
$V^{3+} + H_2C \rightleftharpoons [VC]^+ + 2H^+$	4,9(1)	
$V^{3+} + H_2C \rightleftharpoons V(OH)C + 3H^+$	1,55(8)	
$V^{3+} + 2H_2C \rightleftharpoons VHC_2 + 3H^+$	8,5(1)	
$V^{3+} + 2H_2C \rightleftharpoons [VC_2]^- + 4H^+$	8,04(4)	
$V^{3+} + 2H_2C \rightleftharpoons [V(OH)C_2]^{2-} + 5H^+$	4,2(2)	
$V^{3+} + 2H_2L \rightleftharpoons [V(OH)_2C_2]^{2-} + 6H^+$	0,8(1)	
$V^{3+} + 3H_2C \rightleftharpoons [VC_3]^{3-} + 6H^+$	4,88(5)	

No se encontró referencias bibliográficas para el sistema  $H^+ - V(III)$ - ácido dipicolínico con los ligandos ácido oxálico, malónico y ftálico.



### 3.1 Ley de acción de masas, escala de actividades y constantes de estabilidad

La interacción de varios reactantes H, B, C y L para formar uno o varios complejos de forma  $H_pB_qC_rL_s$ , brevemente (p, q, r, s), según la reacción de equilibrio [1], en disolución acuosa, se cuantifica a través de la ley de acción de masas (LAM) [2], donde  $h, b, c$  son las concentraciones en equilibrio de los reactivos H, B, C, L y  $c_{pqrs}$ ,  $\beta_{pqrs}$  y  $\phi_{pqrs}$  representan la concentración, la constante de equilibrio y el producto de los coeficientes de actividad de un determinado complejo (p, q, r, s), respectivamente.<sup>55</sup>



$$c_{pqrs} = \Phi_{pqrs}^{-1} \beta_{pqrs} h^p b^q c^r l^s \quad [2]$$

Experimentalmente se ha determinado que en disoluciones concentradas de una sal inerte ( $\text{NaClO}_4$  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*.<sup>54</sup> 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],  $\Phi_{pqrs} = 1$ .<sup>55</sup>

El estudio de la estabilidad de los iones complejos permite comprender la química de las disoluciones en las que estos se encuentran y además, determinar las especies que los iones metálicos puedan formar con el disolvente y con los grupos potencialmente ligantes que pueda haber en la disolución. Las propiedades de los iones metálicos en disolución dependen de la naturaleza de los grupos ligantes que los rodean.<sup>56</sup>

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 y su valor numérico permite conocer la concentración relativa de las especies químicas en estado de equilibrio.<sup>55,57</sup>

También se emplea una segunda clase de constante de equilibrio llamada constante de estabilidad,  $\beta$ , 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  $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$ .<sup>57</sup>

Termodinámicamente, la constante de equilibrio de una reacción mide la cantidad de calor liberado y la variación de entropía que tuvo lugar durante la reacción. Cuanto mayor es la cantidad de calor que se libera, tanto más estables son los productos de reacción. Cuanto mayor es el desorden de los productos en relación con los reactivos, tanto mayor será el aumento de entropía que acompaña a la reacción y tanto mayor será también la estabilidad de los productos.<sup>55</sup> Los cambios de energía pueden relacionarse con la constante de estabilidad mediante la ecuación [3].

$$\Delta G_{pqr} = -R T \ln \beta_{pqr} \quad [3]$$

Los cambios de entropía que acompañan a la formación de un complejo pueden ser calculados mediante la aplicación de la ecuación [4], la cual involucra los cambios de entalpía involucrados, tomando en cuenta la energía de solvatación y los cambios

energéticos producidos por la ruptura de enlaces en los reactantes y la formación de nuevos enlaces en los complejos resultantes.

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{pqr} - \Delta G_{pqr}}{T} \quad [4]$$

Las variaciones de entropía desempeñan un papel importante en la determinación de la estabilidad de un complejo. Por ejemplo, durante el proceso de coordinación de una molécula de etilendiamina se liberan dos moléculas de agua, por lo tanto este proceso está acompañado por una variación de entropía favorable porque existe un aumento del número de partículas independientes que va asociado con un aumento de entropía, es decir que a mayor número de partículas mayor es el desorden posible. Los ligandos tri, tetra y polidentados, en general, pueden reemplazar tres, cuatro o más moléculas de agua, respectivamente, para formar complejos aún más estables, por lo tanto, un agente quelatante formará complejos con iones metálicos más estables que sus análogos monodentados.<sup>55</sup>

El número de átomos del anillo que forma un quelato es también un factor determinante de la estabilidad de un complejo metálico. Los quelatos metálicos más estables contienen ligandos saturados que forman anillos de cinco lados o ligandos no saturados que forman anillos de seis lados.<sup>57</sup>

Los grupos ligantes voluminosos forman complejos metálicos menos estables que los complejos formados por grupos ligantes más pequeños, ya que se crean tensiones debidas en ciertos casos a la combinación de la geometría del grupo ligante con la estereoquímica del complejo metálico.

Los factores que determinan un aumento de entropía son los mismos que hacen aumentar la estabilidad de un complejo desde el punto de vista electrostático. En consecuencia, es posible que la acertada predicción electrostática de que la estabilidad

sea grande a consecuencia de las interacciones entre partículas pequeñas dotadas de gran carga se cumpla fundamentalmente debido al efecto de entropía.<sup>55</sup>

La estabilidad esta favorecida por un valor grande de la relación de la carga del ion a su radio, y éste factor juega un papel más importante que la carga por sí misma o el radio.



#### 4.1 Objetivo General

Determinar las constantes de formación de los complejos ternarios de vanadio(III)-ácido dipicolínico con los ácidos oxálico, malónico y ftálico, por medio de medidas de  $fem(H)$  en KCl 3,0M a 25°C.

#### 4.2 Objetivos Específicos

- Determinar las constantes de formación de los complejos ternarios de Vanadio(III) –ácido dipicolínico con el ligando ácido oxálico, mediante medidas potenciométricas, a 25°C y medio iónico de KCl 3,0 M.
- Determinar las constantes de formación de los complejos ternarios de Vanadio(III) – ácido dipicolínico con el ligando ácido malónico, mediante medidas potenciométricas, a 25°C y medio iónico de KCl 3,0 M.
- Determinar las constantes de formación de los complejos ternarios de Vanadio(III) – ácido dipicolínico con el ligando ácido ftálico, mediante medidas potenciométricas, a 25°C y medio iónico de KCl 3,0 M.
- Realizar una caracterización cualitativa de los complejos formados en solución acuosa, mediante medidas de absorción molecular UV-visible.





## 5.1 Reactivos

Se utilizó los siguientes reactivos:

- HCl, KOH ampollas Fixanal Riedel de – Haën 0,1 M
- KCl Riedel de – Haën
- Ácido dipicolínico Merck p.a.
- Oxalato de sodio, (Analar. p.a.)
- Ácido malónico Merck p.a.
- Ácido Ftálico Merck p.a.
- $VCl_3$  Merck p.a.
- $N_2$  libre de  $O_2$  y  $CO_2$
- Agua tridestilada

## 5.2 Disoluciones

A partir de los reactivos anteriores se prepararon las siguientes soluciones:

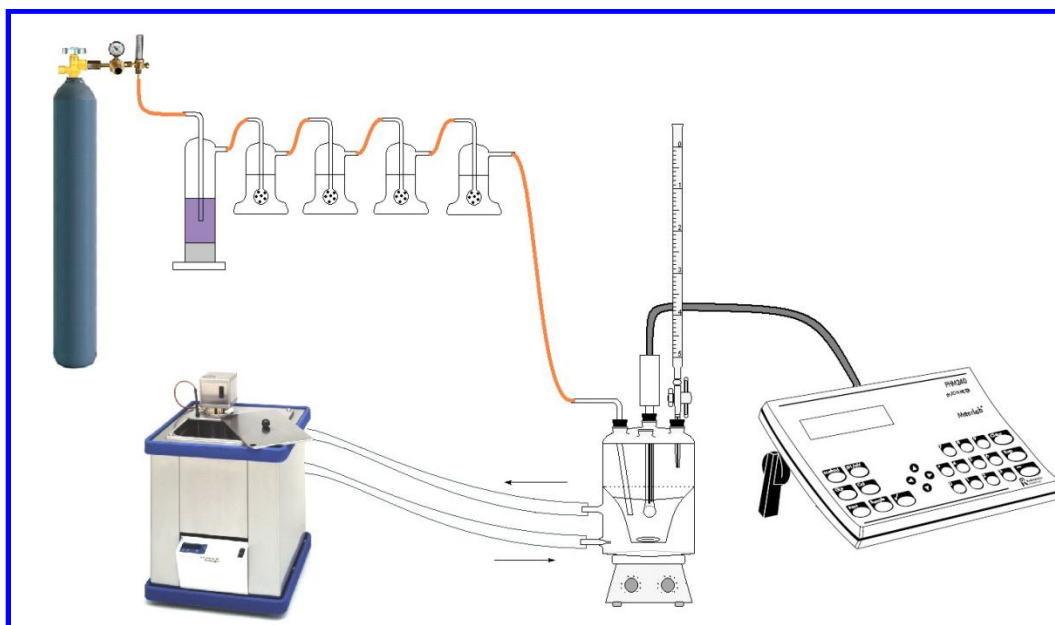
- **(mi)** = disolución de medio iónico KCl 3,0 M. Se preparó por pesada de KCl seco, disolución y aforo en atmósfera de  $N_2$ .
- **(H)** = disolución de (K, H) Cl 3,0 M, igualmente por pesada de KCl, previa adición de la ampolla de HCl, aforando y normalizando con la solución **(OH)** ya estandarizada.
- **(OH)** = disolución de K (OH,Cl) 3,0 M, igualmente por pesada de KCl y después agregó la ampolla de KOH, aforando en atmósfera de  $N_2$  y normalizando en medio ácido frente a ftalato ácido de potasio ( $KHC_8H_4O_4$ ).
- **$V^{3+}$**  = disolución de V(III) se preparó por pesada de la sal  $VCl_3$
  
- Para el caso de los ligandos, se prepararon disoluciones madres de cada uno de ellos en KCl 3,0 M con una concentración de 62,5 mM por pesada directa del producto comercial, recristalizado y seco.

### 5.3 Instrumentos de medida

Para la realización de éste estudio se empleó el equipo mostrado en la figura 17 que consta de:

- Vaso de reacción (100 mL) Metrohm EA 876-20 con tapa ajustable de 5 bocas y chaqueta termostatzable .
- *pH*-metro Orion modelo 520 A.
- Electrodo de vidrio con referencia interna Radiometer PH C2401-8.
- Frascos lavadores de N<sub>2</sub>.
- Material volumétrico calibrado.

En la siguiente figura 17 podemos apreciar el sistema de medidas de *fem*(H).



**Figura 17.** Esquema del sistema de medidas de *fem*(H).

#### 4.4 Medidas de $fem(H)$

La medida de  $fem(H)$  es un método muy eficiente para determinar constantes de estabilidad, y resulta muy conveniente puesto que también permite medir, al menos una concentración en equilibrio de las especies iónicas presentes en disolución con mayor exactitud. Para este trabajo en particular, la concentración de los iones  $H^+$  en equilibrio  $h$  se determinó mediante la pila [5], donde REF = KCl 3,0 M / KCl 3,0 M, AgCl / Ag:



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

A la temperatura de trabajo (25 °C) se puede determinar el potencial (mV) de la pila [5] por medio de la siguiente ecuación:

$$E = E_0 + j h + 59,16 \log h [6]$$

Donde:

$E_0$  = potencial normal de la pila

$j$  = constante relacionada con el potencial de unión líquida.

En disoluciones que sólo contengan ácido o una base fuerte, se cumple el balance de protones por medio de la ecuación [7].<sup>37</sup>

$$h = H + KW h^{-1} [7]$$

Y si el  $pH < 7$ , se igualan las concentraciones ( $h = H$ ) y la ecuación [6] se transforma en la siguiente ecuación [8].

$$E - 59,16 \log H = E_0 + j H [8]$$

De esta manera, al valorar una alícuota de la solución (H) por adiciones sucesivas de la disolución de (OH) se puede comprobar el correcto funcionamiento de la pila [5] cuando se alcanza el punto de equivalencia.<sup>37</sup>

## 5.5 Procedimiento de medida

Las medidas de  $fem(H)$  se llevaron a cabo valorando la solución contenida en el vaso de reacción, con alícuotas sucesivas de otra solución añadida desde una bureta.

La disolución del reactor se mantuvo agitada magnéticamente bajo atmósfera de  $N_2$ , libre de  $CO_2$  y  $O_2$ , burbujeando el gas a través de una serie de frascos lavadores para así mantener la presión de vapor del medio iónico, respectivamente. Tanto el equipo, como el operador se mantuvieron en un ambiente termostatzado a  $25,0\text{ }^\circ\text{C}$ .

Los experimentos realizados constan de dos etapas:

- **Etap 1:** Determinación de las constantes de acidez de los ligandos, consistió en una titulación ácido – base que permitió determinar los parámetros de la ecuación [6], es decir,  $E_0$  y  $j$ . Para ello se valoró una alícuota de solución (**H**) por adición sucesiva de la disolución (**OH**) hasta alcanzar el punto de equivalencia.

Mientras que la etapa 2, fue dependiente del sistema en estudio.

- **Etap 2:** (sistema  $H^+$ -V(III)- $H_2L$ ): se añadió una cantidad pesada de ligando, una alícuota de ácido y se valoró la disolución resultante con adiciones sucesivas de la disolución (**OH**), y se determinó las constantes de acidez de los sistemas bajo estudio.
- **Etap 2:** (sistema  $H^+$ -V(III)- $H_2C$ - $H_2L$ ): se añadió en el reactor una alícuota del ligando, una alícuota de 5 mL de V(III), una alícuota del ácido dipicolínico, una alícuota del ligando  $H_2L$  respectivamente y una alícuota de ácido, valorando posteriormente la disolución resultante con adiciones sucesivas de la disolución (**OH**). Con esto se determinó las constantes de formación de los complejos ternarios empleando distintas relaciones V(III): ácido dipicolínico: ligando:  $R = 1:1:1, 1:1:2$  y  $1:2:1$ .

## 5.6 Análisis de los datos

Los datos experimentales  $[\mathbf{H}, \mathbf{B}, \mathbf{C}, \mathbf{L}, E_0, j, (v, E)_{np}]_{ns}$  ( $ns = n^\circ$  de experimentos,  $np=n^\circ$  de puntos en cada experimento) fueron tratados utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.<sup>58</sup>

Para la *etapa 1* se minimizó la función [9] para obtener así los valores definitivos de  $E_0$  y  $J$  de la pila [10].

$$U_1 = \sum (h - H)^2 \quad [9]$$

Los datos de la *etapa 2*, los datos de forma similar al caso anterior, se analizaron mediante el programa LETAGROP,<sup>58</sup> minimizando la función [10] y [11] donde,  $Z_B = ((h-H) / \mathbf{B})$  y  $Z_C = ((h - H) / \mathbf{C})$  son el  $n^\circ$  medio de protones disociados por mol de metal y ligando, respectivamente.

$$U_2 = \sum (Z_B - Z_B^*)^2 \quad [10]$$

$$U_3 = \sum (Z_C - Z_C^*)^2 \quad [11]$$

Donde  $Z_C^*$  representa los correspondientes valores teóricos calculados según el modelo de  $nk$  especies  $(p, q, r, s, \beta_{pqrs})_{nk}$  y  $(p, q, \beta_{pq})_{nk}$  en cada caso.

La suma de mínimos cuadrados [10] y [11] se pueden considerar como una función ([12]) de las constantes de estabilidad  $\beta_{pqrs}$  y de los posibles errores,

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

sistemáticos cometidos en la determinación de los parámetros  $E_0$  y  $J$  de la ecuación Nerst[5] o bien, en las concentraciones totales  $\mathbf{H}, \mathbf{B}, \mathbf{C}$  y  $\mathbf{L}$  de los reactivos involucrados, variando sistemáticamente la combinación de  $nk$  especies y  $nks$  errores,

se podría encontrar el modelo  $(p, q, r, \beta_{pqrs})_{nk}$  que en el último término, incluya todas las especies razonablemente posibles, hasta alcanzar un mínimo para [12] o bien, para la desviación típica o estándar [13], siendo  $n$  el número de puntos experimentales.

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

### 5.7 Medidas espectrofotométricas UV – visible

Se realizaron medidas espectrofotométricas para seguir la reacción de formación de los complejos, aprovechando que el ion V(III) absorbe en la región visible del espectro.

Basados en los diagramas de distribución de especies de cada sistema, se escogió los valores de  $pH$  en los cuales la solución mostraba cambios u equilibrios entre las especies, con la finalidad de observar de manera cualitativa el comportamiento del espectro de absorción.

Se prepararon soluciones a diferentes  $pH$  de manera de simular la titulación potenciométrica, esto se hizo colocando una concentración analítica de metal y una concentración analítica de ligando correspondiente a la relación en estudio. Las soluciones se prepararon en balones de 50 mL.

El espectro de absorción UV-visible se realizó mediante un barrido de longitud de onda de 300 a 800 nm. Y el análisis se fundamentó en la posición e intensidad de las bandas.

## **6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

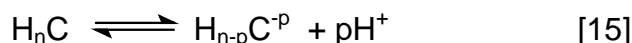
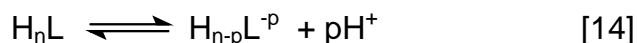


## 6.1 Parámetros $E_0$ y $j$ de la pila

Los parámetros  $E_0$  y  $j$  de la pila fueron determinados en la etapa 1 de cada experimento, utilizando el programa computarizado de mínimos cuadrados LETAGROP.

## 6.2 Constantes de acidez de los ligandos

Las constantes de acidez de los ligandos se estudiaron empleando el siguiente nivel de reacción.



donde:

$p$ : número de protones disociados

$H_nC$ : forma abreviada del ligando (ácido dipicolínico) y nivel de referencia

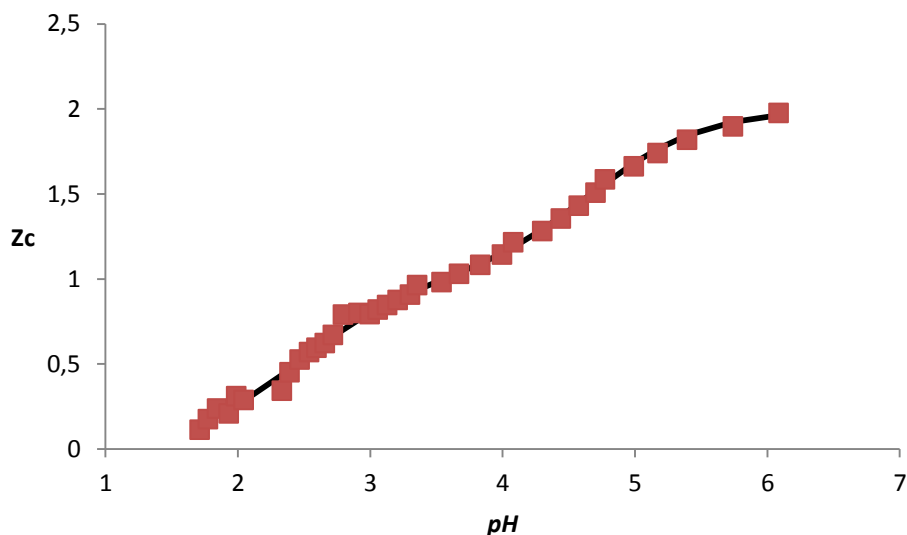
$H_nL$ : forma abreviada del ligando (ácido oxálico, ácido malónico y ácido ftálico) y nivel de referencia

El valor de “ $n$ ” dependerá de la cantidad de protones que pueden disociarse. En este caso,  $n = 2$  para los ácidos dipicolínico, oxálico, malónico y ftálico.

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

Los datos del sistema  $H^+$ - ácido dipicolínico ( $H_2C$ ) fueron analizados empleando el programa computacional LETAGROP, minimizando la función  $Z_C$  [11]. En la figura 18 se observan los resultados obtenidos, en términos de la función  $Z_C$  en función del  $pH$ , donde se empleó el nivel de reacción [15]. Esta curva de trazo continuo fue construida

a partir de los valores de las constantes de formación dadas en la tabla 12, y los puntos representan los valores experimentales.



**Figura 18.** Gráfico de  $Z_c$  en función del  $pH$  del sistema  $H^+ - H_2C$  (ácido dipicolínico) en  $KCl$  3,0 M a 25 °C.

La figura 18 muestra la función de formación,  $Z_c(pH)$ , del sistema de ácido dipicolínico, donde  $Z_c$  representa el número medio de  $H^+$  disociado por mol de ácido dipicolínico ( $H_2C$ ). Se observa que a  $pH < 2$ , la función tiene un valor de cero, que indica que la especie más importante es el ligando  $H_2C$ , a  $pH \sim 3,5$ ,  $Z_c$  tiene un valor de 1, que corresponde a la formación de la especie  $HC^-$  y, finalmente, a  $pH > 5.5$   $Z_c$  tiende a 2, que corresponde a la forma desprotonada del ligando,  $C^{2-}$ . Donde se observa un buen ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales.

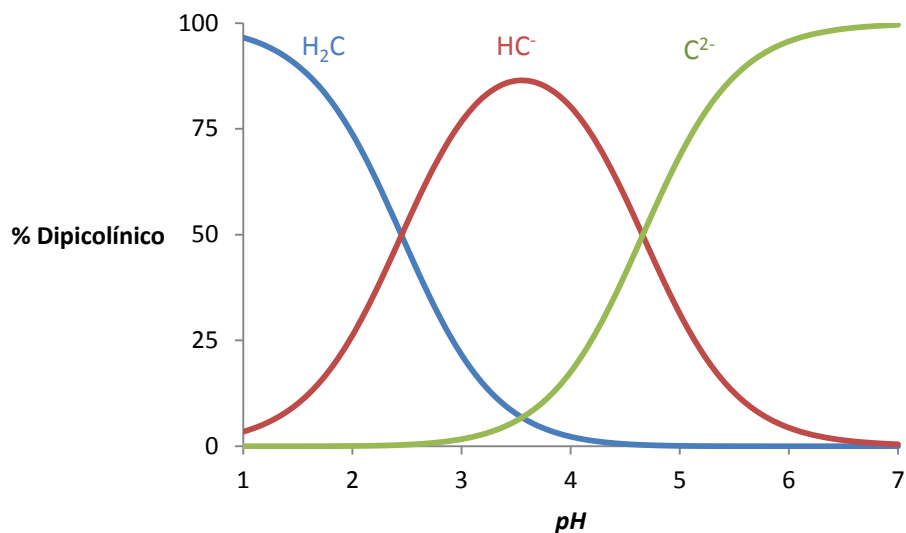
Los valores de  $pK_{a1}$  y  $pK_{a2}$  obtenidos en medio iónico de  $KCl$  3,0 M a 25° C se presentan en la tabla 12 más las reacciones presentes.

**Tabla 12.** Constantes de acidez del sistema  $H^+$ - ( $H_2C$ ) ácido dipicolínico en términos de  $pK_a$  en KCl 3,0 M a 25 °C.

<b>Reacción</b>	<b><math>\log \beta_{p00s}(3\sigma)</math></b>
$H_2C \rightleftharpoons HC^- + H^+$	-2,45(2)
$H_2C \rightleftharpoons C^{2-} + 2H^+$	-7,11(3)
Dispersión ( $\sigma$ )	0,026
$pK_{a1}$	-
$pK_{a2}$	2,45(2)
$pK_{a3}$	4,66(5)

Para el ácido dipicolínico, se midió el comportamiento ácido-base sólo en el rango de  $1,8 < pH < 6,4$ , y en éste intervalo sólo se detectaron dos  $pK_a$ . La primera desprotonación ( $H_3C^+/H_2C$ ) tiene una  $pK_{a1} = 0,49$ <sup>59</sup>, pero fue imposible medir con el electrodo de vidrio, debido a la gran contribución del potencial de unión líquida. La especie  $H_2C$  debe corresponder a la forma zwitteriónica del ácido dipicolínico, el ligando tiene un grupo carboxílico desprotonado, y mantiene un grupo carboxílico y el nitrógeno piridínico protonados, el  $pK_{a2}$  del equilibrio  $H_2C/HC^-$  corresponde a la desprotonación del segundo grupo carboxílico, y el equilibrio  $HC^-/C^{2-}$ , corresponde a la desprotonación del grupo piridínico ( $pK_{a3}$  de la piridina = 5,24)<sup>60</sup>.

A partir de los valores de las constantes dadas en la tabla 12 se procedió a construir el diagrama de distribución de especies de este sistema (Figura 13), donde la intersección de las curvas corresponde a los valores de  $pK_a$ .



**Figura 19.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+-(H_2C)$  ácido dipicolínico en KCl 3,0M a  $25^\circ C$ .

Se puede observar que la especie neutra,  $H_2C$  es predominante en el intervalo  $1 \leq pH \leq 2,4$ , la especie  $HC^-$  es predominante en el intervalo  $2,45 \leq pH \leq 4,66$  y finalmente el ion  $C^{2-}$  a  $pH \geq 5$ .

En la tabla 13, se muestran a modo comparativo, los valores de  $pK_a$  obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía. Se observa que el segundo valor de  $pK_a$  es aproximadamente igual al valor reportado en este trabajo.

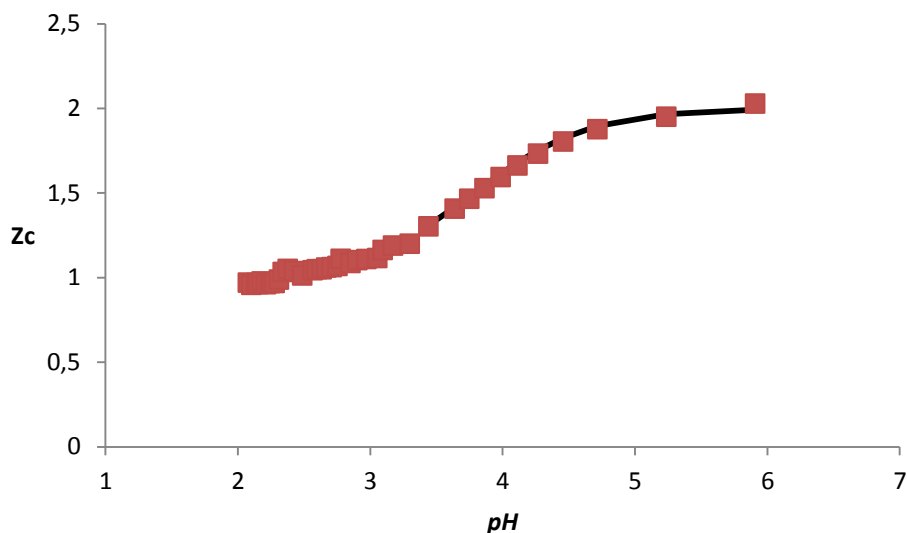
**Tabla 13.** Tabla comparativa de los valores de  $pK_a$ , reportados en la bibliografía para el ácido dipicolínico ( $H_2C$ ) en KCl 3,0 M a  $25^\circ C$  con los obtenidos en este trabajo.

$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{a3}$	Referencia
-	2,57(2)	4,68(3)	36
-	2,45(2)	4,66(5)	<i>Este trabajo</i>

Se observa similitud entre los valores obtenidos y el reportado con la bibliografía.

### 6.2.2 Sistema $H^+$ - ácido oxálico ( $H_2L$ )

Al igual que en el caso anterior, en la figura 20 se puede observar los resultados obtenidos en términos de  $Z_C$  en función del  $pH$  empleando el nivel de reacción [14]. Esta curva de trazo continuo se construyó a partir de los datos de la tabla 14.



**Figura 20.** Gráfico de  $Z_C$  en función del  $pH$  del sistema  $H^+$  -  $H_2L$  (ácido oxálico) en KCl 3,0 M a 25 °C.

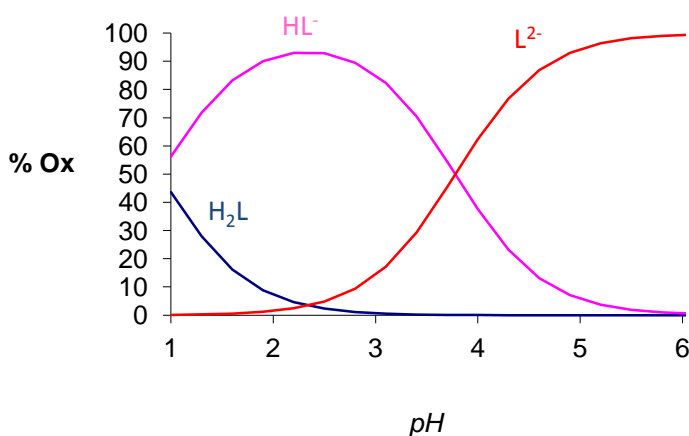
De la gráfica anterior se observa un buen ajuste del modelo propuesto, se observa que solo hay una inflexión importante, esto es debido a la diferencia entre los valores de  $pK_a$ .

**Tabla 14.** Constantes de acidez en términos de  $\log \beta_{pqrs}$  y  $pK_a$ , del sistema  $H^+ - H_2L$  (ácido oxálico) en KCl 3,0 M a 25 ° C

<b>Reacción</b>	<b><math>\log \beta_{p00s}(3\sigma)</math></b>
$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	-0,89(2)
$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	-4,67(2)
Dispersión ( $\sigma$ )	0,024
$pK_{a1}$	0,89(2)
$pK_{a2}$	3,78(4)

Se observa un buen ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales, el cual se corrobora con el bajo valor de  $\sigma(Z_C)$ .

A partir de los valores de las constantes de acidez dadas en la tabla 14, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema.



**Figura 21.** Diagrama de distribución de especies del sistema del  $H^+ - H_2L$  (ácido oxálico) en KCl 3,0 M a 25 °C.

De la figura anterior se puede observar que la especie  $H_2L$  se encuentra en  $pH$  muy ácidos ( $1 \leq pH \leq 2$ ). El primer valor de  $pK_a$  corresponde a la desprotonación del primer grupo carboxílico para convertirse en la especie  $HL^-$  el cual ocurre a  $pH= 0,89$  (intersección de las curvas de las especies  $H_2L$  y  $HL^-$ ). El segundo valor de  $pK_a$ , puede observarse en la intersección de las curvas de  $L^{2-}$  y  $HL^-$  y corresponde a la desprotonación de la especie  $HL^-$  (predominante en un intervalo de  $1 \leq pH \leq 3,78$ ) para convertirse en la especie  $L^{2-}$  respectivamente.

A modo comparativo la tabla 15 muestra los valores de las constantes de acidez de este sistema, con las obtenidas en este trabajo en KCl 3,0 M a 25 °C.

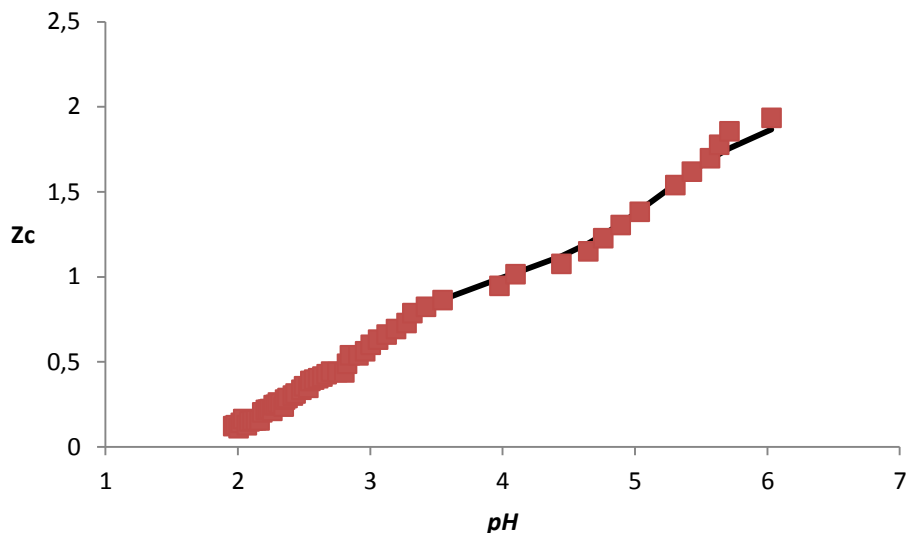
**Tabla 15.** Tabla comparativa de los valores de  $pK_a$ , reportados en la bibliografía para el ácido oxálico ( $H_2L$ ) en KCl 3,0 M a 25°C con los obtenidos en este trabajo.

$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	Referencia
1,24	3,73	40
1,22	3,76	41
1,27(1)	3,93(4)	42
1,188(4)	4,100(4)	43
0,68(3)	3,79(6)	51
0,89(2)	3,78 (4)	<i>Este trabajo</i>

Se observa gran diferencia en el primer valor de  $pK_a$ , las diferencias pueden ser atribuidas a la dificultad de medir  $pH$  menores a 2, debido al gran efecto del potencial de unión líquida en estas condiciones. Respecto al  $pK_{a2}$  se observa gran similitud entre los valores reportados y el obtenido en este trabajo.

### 6.2.3 Sistema $H^+$ - ácido malónico ( $H_2L$ ).

Las constantes de acidez,  $pK_{a1}$  y  $pK_{a2}$ , del sistema  $H^+ - L^{2-}$ , fueron determinadas empleando el programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP, minimizando la función [10] de acuerdo a las reacciones presentadas en la tabla 16. A continuación se muestra la figura 22 el cual presenta los datos  $Z_c$  en función del  $pH$ .



**Figura 22.** Gráfico de  $Z_c$  en función del  $pH$  del sistema  $H^+ - H_2L$  (ácido malónico) en KCl 3,0 M a 25 °C.

Asimismo, en la tabla 16, se muestran los  $pK_a$  obtenidos para el sistema  $H^+$ -ácido malónico en KCl 3.0M a 25°C.

Del gráfico anterior, igualmente se observa un buen ajuste del modelo propuesto (Tabla 16) con los datos experimentales.

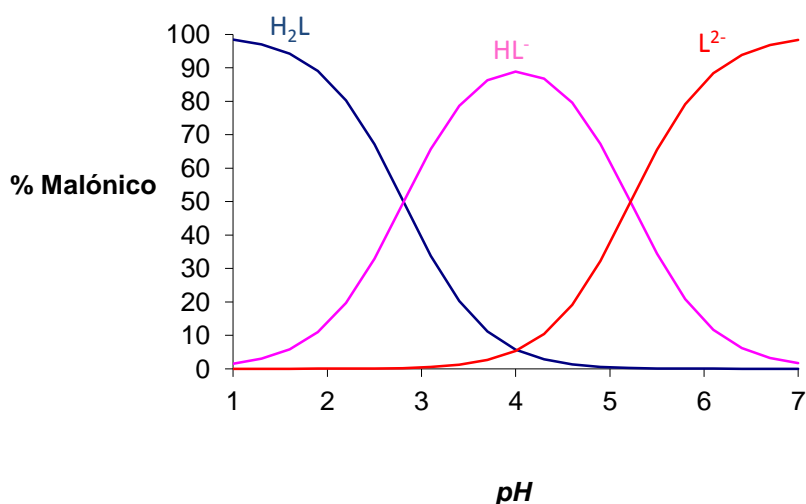


**Tabla 16.** Constantes de acidez en términos de  $\log \beta_{pqrs}$  y  $pK_a$ , del sistema  $H^+ - H_2L$  (ácido malónico) en KCl 3,0 M a 25 ° C.

<b>Reacción</b>	<b><math>\log \beta_{p00s}(3\sigma)</math></b>
$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	-2,81(1)
$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	-8,03(3)
Dispersión ( $\sigma$ )	0,023
$pK_{a1}$	2,81(1)
$pK_{a2}$	5,22(4)

En la figura 22, los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo fue construida suponiendo los valores de las constantes ácidas de la tabla anterior. Se observa una ligera inflexión para  $Z_C = 0,5$ , donde la especie  $H_2L$  (la cual prevalece en la zona ácida) pierde un protón para formar la especie  $HL^-$  y para valores de  $Z_C = 1,5$  la especie  $HL^-$  pierde el protón y forma el ion  $L^{2-}$ .

A partir de los valores de las constantes de acidez dadas en la tabla 16, se construyó el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema, (Figura 23).



**Figura 23.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+ - H_2L$  (ácido malónico) en KCl 3,0 M a 25 °C.

De la figura anterior se puede observar que la especie  $H_2L$  predomina en  $pH$  ácidos, ( $1 \leq pH \leq 2,8$ ). El primer valor de  $pK_a$  corresponde a la desprotonación del primer grupo carboxílico para convertirse en la especie  $HL^-$  en el intervalo  $1 \leq pH \leq 2,8$  (intersección de las curvas de las especies  $HL^-$  y  $H_2L$ ). El segundo valor de  $pK_a$ , puede observarse en la intersección de las curvas de  $L^{2-}$  y  $H_2L$  corresponde a la desprotonación de la especie  $HL^-$  (intervalo  $2,8 \leq pH \leq 5,2$ ) para generar en la especie  $L^{2-}$  respectivamente.

A modo comparativo en la tabla 17 se observan los valores de  $pK_a$  del ácido malónico reportados en la bibliografía y los valores obtenidos en este trabajo.

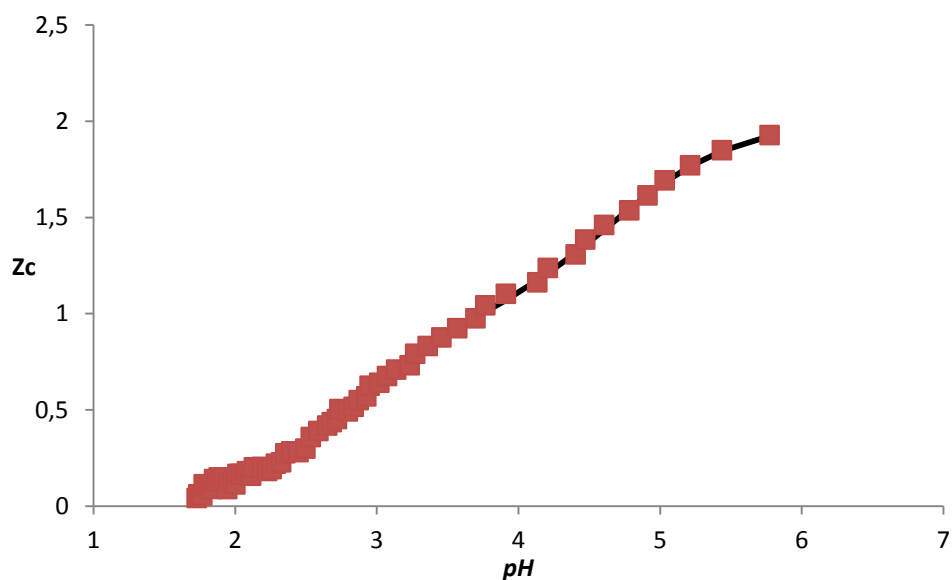
**Tabla 17.** Tabla comparativa de los valores de  $pK_a$ , reportados en la bibliografía para el ácido malónico ( $H_2L$ ), en KCl 3,0 M a 25°C con los obtenidos en este trabajo.

$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	Referencia
2,67(2)	5,14(3)	46
2,80(1)	5,20(3)	47
2,54(2)	4,99(5)	48
2,81(1)	5,22 (4)	<i>Este trabajo</i>

Se observa gran similitud tanto en el primer valor de  $pK_a$  y como en el segundo valor de  $pK_a$ , las diferencias pueden ser atribuidas a errores aleatorios.

#### 6.2.4 Sistema $H^+$ - ácido ftálico ( $H_2L$ ).

El análisis de los datos de este sistema se realizó de manera similar a los anteriores, los resultados se muestran en la figura 24 y la tabla 18.



**Figura 24.** Gráfico de  $Z_C$  en función del  $pH$  del sistema  $H^+$  -  $H_2L$  (ácido ftálico) en KCl 3,0 M a 25 °C.

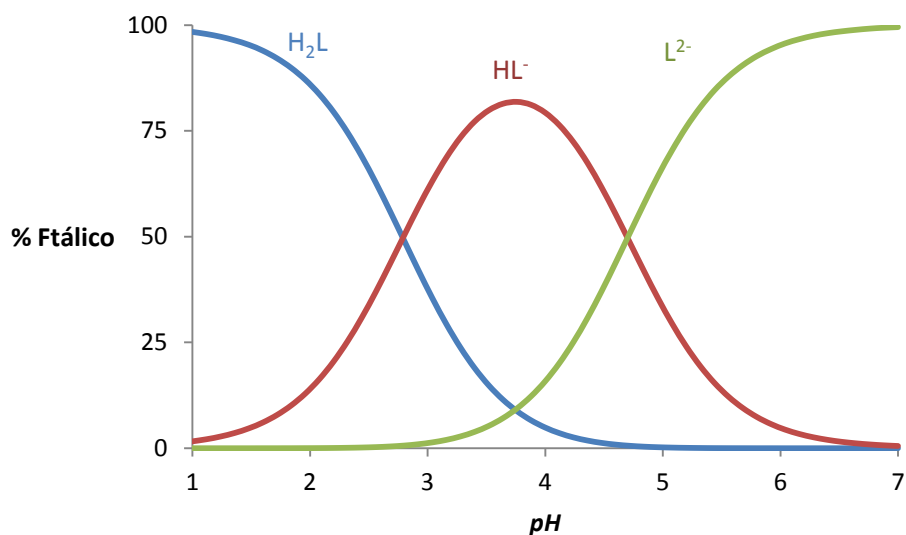
Del gráfico anterior se observa un buen ajuste del modelo propuesto, tabla 18, con los datos (puntos sobre la curva). Se observa una inflexión producto de la desprotonación del grupo carboxílico.

**Tabla 18.** Constantes de acidez en términos de  $\log \beta_{pqrs}$  y  $pK_a$ , del sistema  $H^+ - H_2L$  (ácido ftálico) en KCl 3,0 M a 25 ° C.

<b>Reacción</b>	<b><math>\log \beta_{pqrs}(3\sigma)</math></b>
$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	-2,79(1)
$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	-7,49(3)
Dispersión ( $\sigma$ )	0.021
$pK_{a1}$	2,79(1)
$pK_{a2}$	4,70(4)

De la tabla anterior se observa un buen ajuste expresado en términos de una baja dispersión,  $\sigma(Z_C)$ .

A partir de las constantes dadas en la tabla anterior, fue construido el diagrama de distribución de especies, figura 25.



**Figura 25.** Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema  $H^+ - H_2L$  (ácido ftálico) en KCl 3,0 M a 25 °C.

En este diagrama se puede observar como la especie  $H_2L$  predomina en el intervalo de  $2,8 \leq pH \leq 4,7$ ,  $HL^-$  predomina en el intervalo  $2,8 \leq pH \leq 4,7$  y la especie  $L^{2-}$  es muy abundante a  $pH$  mayores a 4,7. La intersección de las curvas representa los valores de  $pK_a$ , dados en la tabla 18.

A modo comparativo la tabla 19 muestra los valores de las constantes de acidez de este sistema, con las obtenidas en este trabajo en KCl 3,0 M a 25 °C.

**Tabla 19.** Constantes de acidez en términos del  $pK_a$  del sistema  $H^+ - (H_2L)$  ácido ftálico obtenidas en este trabajo y las reportadas en la bibliografía en KCl 3,0 M a 25 °C.

$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	Referencia
2,83	4,97	50
2,95(3)	4,76(7)	51
2,79(1)	4,70 (4)	<i>Este trabajo</i>

Se observa poca diferencia en los valores de  $pK_a$ , obtenidos en este trabajo respecto a los reportados en la bibliografía.

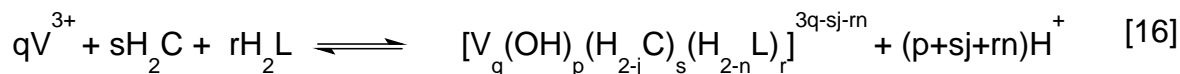
### 6.3 Constantes de formación de los complejos ternarios

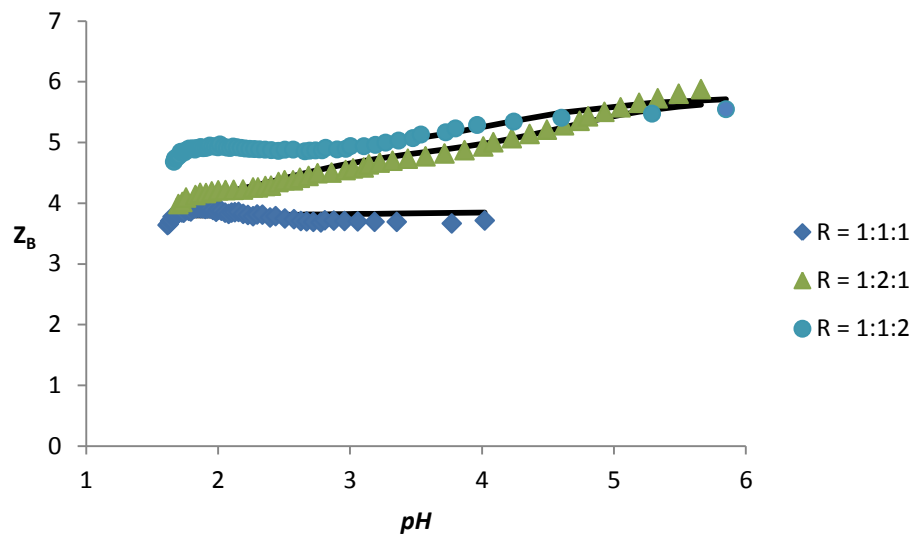
Para el estudio de las constantes de formación de los complejos ternarios de V(III) con el ácido dipicolínico y los distintos ligandos, se emplearon distintas relaciones V(III) – ácido dipicolínico – ligando; estas relaciones fueron  $R = 1:1:1$ ,  $1:1:2$  y  $1:2:1$ . Para cada una de estas reacciones se minimizó la función  $Z_B$  en función del  $pH$  empleando el programa computacional de mínimos cuadrados LETAGROP.

#### 6.3.1 Sistema $H^+$ - V(III) – ácido dipicolínico ( $H_2C$ ) – ácido oxálico ( $H_2L$ )

Para el caso del sistema  $H^+$ -V(III)- $H_2C$ - $H_2L$  (ácido oxálico), los experimentos se realizaron en el intervalo  $1,5 \leq pH \leq 6$ , debido a la inestabilidad de los potenciales a  $pH > 6$  y a la precipitación del compuesto. En la figura 26 se muestran los datos de  $Z_B$  en función del  $pH$ , donde  $Z_B$  representa el número de moles de protones disociados por mol de V(III).

En este caso los resultados indican la existencia de tres complejos:  $[VCL]^-$ ,  $[VC(HL)L]^{2-}$  y  $[VC(L)_2]^{3-}$ . El cálculo se realizó de acuerdo al esquema de reacción general (KCl 3,0 M a 25 °C):





**Figura 26.** Gráfico de  $Z_B$  en función del  $pH$  del sistema ternario  $H^+ - V(III) - H_2C - H_2L$  ( $H_2C$  = ácido dipicolínico y  $H_2L$  = ácido oxálico) en  $KCl$  3,0 M a 25 °C.

En la figura 26 se puede apreciar la bondad del ajuste, debido a la concordancia que hay entre los valores experimentales (puntos) y la línea teórica calculada considerando el modelo y constantes que se resumen en la tabla 21,. Para la relación  $R = 1:1:1$ , se ve claramente la formación de un “plateau” en  $Z_B = 4$ , lo que indica que se forma un complejo muy abundante que libera 4 moles de protones, por mol de metal y ligando respectivamente. Para las otras relaciones  $R$ , vemos que los valores de  $Z_B$  comienzan en 4 y a  $pH = 3$  aproximadamente pasan por 5 y a  $pH > 5$  llegan hasta 6. Este comportamiento se puede explicar considerando las siguientes reacciones mostradas en la tabla 20.

**Tabla 20.** Constantes de formación en términos de  $\log \beta_{pqrs}$ , del sistema ternario  $H^+$ -V(III)- $H_2C$ - $H_2L$  ( $H_2C$  = ácido picolínico y  $H_2L$  = ácido oxálico) en KCl 3,0 M a 25 °C.

<i>Reacción</i>	$\log \beta$	$Z_B$
$V^{3+} + H_2C + H_2L \rightleftharpoons [VCL]^- + 4H^+$	9,3(2)	
$V^{3+} + H_2C + 2H_2L \rightleftharpoons [VC(HL)(L)]^{2-} + 5H^+$	11,2(2)	
$V^{3+} + H_2C + 2H_2L \rightleftharpoons [VC(L)_2]^{3-} + 6H^+$	5,7 < 7,0 <sup>a</sup>	
Dispersión ( $\sigma$ )	0,073	

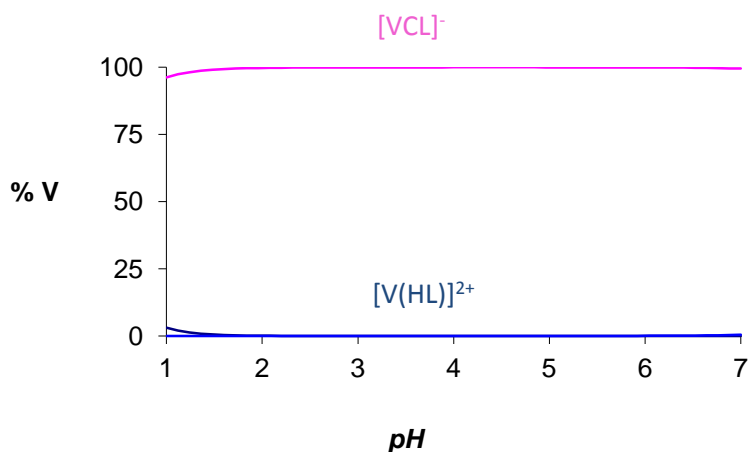
<sup>a</sup> constante determinada con  $(100 (3\sigma)/\beta_{pqrs}) > 20\%$

En la tabla 20 podemos observar las respectivas constantes de formación de los complejos ternarios.

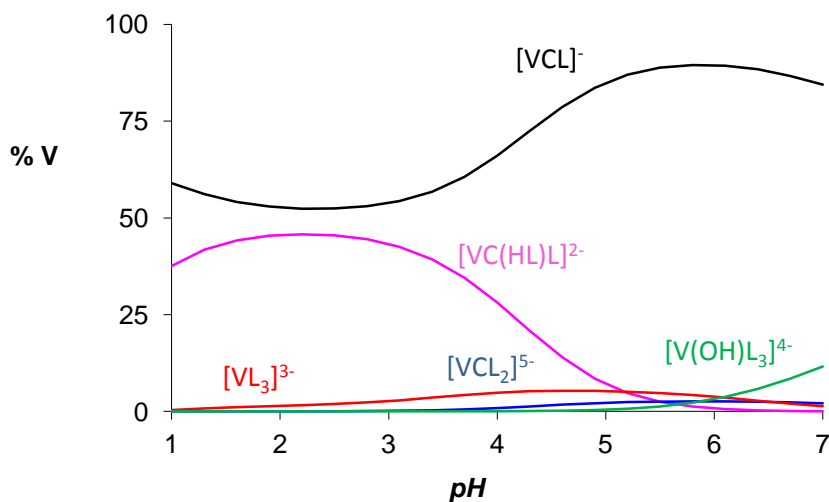
A partir de las constantes de la tabla anterior fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema, para las tres relaciones **R** empleadas: (1:1:1, 1:1:2 y 1:2:1)

Ahora, en los diagramas de distribución de especies, en la figura 27, efectivamente, se aprecia que el complejo ternario  $[VCL]^-$  se forma en todo el intervalo de  $pH$  que va desde 1 hasta 7, formándose un 100 % de este producto en éste intervalo.





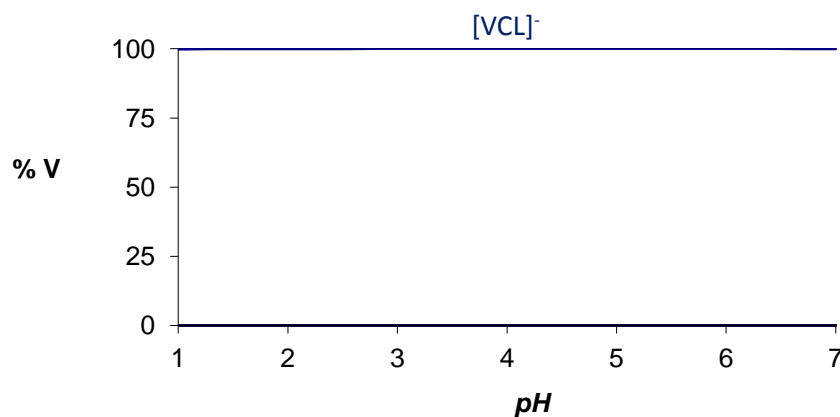
**Figura 27.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+ - V(III) - H_2C - H_2L$  (ácido oxálico) en KCl 3,0 M a 25 °C,  $V^{3+} = 3$  mM, para  $R = 1:1:1$ .



**Figura 28.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+ - V(III) - H_2C - H_2L$  (ácido oxálico) en KCl 3,0 M a 25 °C,  $V^{3+} = 3$  mM, para  $R = 1:1:2$ .

Para la relación  $R = 1:1:2$  (Figura 28), el diagrama es un poco más complejo, el complejo ternario  $[VCL]^-$  está presente en el intervalo de  $pH$  entre 1-7, pero en menor proporción ( $1 < pH < 4$ ), que aumenta a partir de  $pH > 4$ , se forma en un 50 % la

especie ácida  $[\text{VC}(\text{HL})\text{L}]^{2-}$  entre  $1 < \text{pH} < 4$ , el complejo  $[\text{VL}_3]^{3-}$  se encuentra entre los valores de  $\text{pH}$  de 3-7 y el complejo  $[\text{V}(\text{OH})\text{L}_3]^{4-}$  sólo se observó entre  $\text{pH}$  6-7.



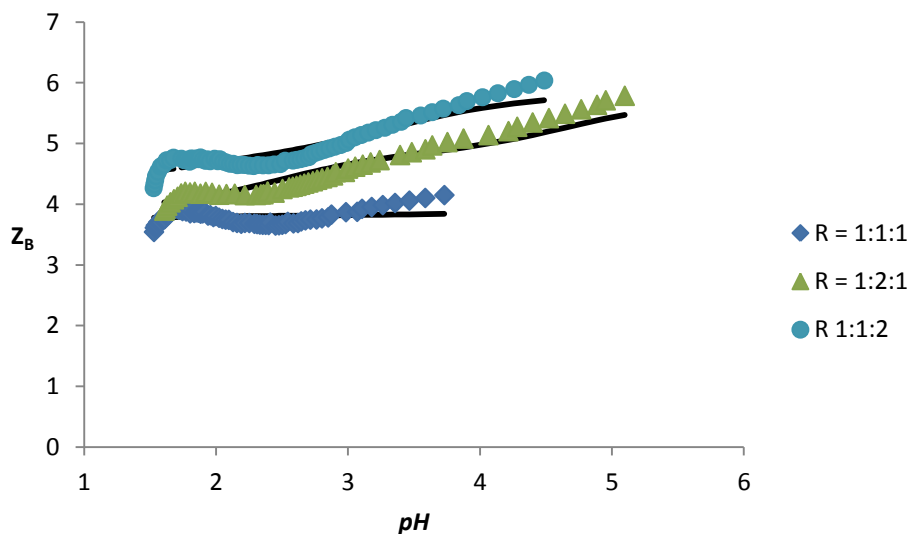
**Figura 29.** Diagrama de distribución de especies del del sistema  $\text{H}^+\text{-V(III)-H}_2\text{C-H}_2\text{L}$  (ácido oxálico) en  $\text{KCl}$  3,0 M a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{V}^{3+} = 3\text{ mM}$ , para  $\mathbf{R} = 1:2:1$ .

Finalmente, cuando se duplica la cantidad de  $\text{H}_2\text{C}$  (ácido dipicolínico), es decir, mantener la relación  $\mathbf{R} = 1:2:1$  se encuentra en mayor proporción el complejo ternario  $[\text{VCL}]^-$

### 6.3.2 Sistema $\text{H}^+\text{-V(III)- ácido dipicolínico (H}_2\text{C) – ácido malónico (H}_2\text{L)}$

Los datos del sistema ternario  $\text{H}^+\text{-V(III)-H}_2\text{C-H}_2\text{L}$  (ácido malónico) fueron analizados empleando el programa LETAGROP. Los experimentos se realizaron en el intervalo  $1,5 \leq \text{pH} \leq 5,5$ , debido a la formación de precipitado e inestabilidad del potenciómetro. El modelo de especies que mejor ajustó a los datos experimentales fue el  $[\text{VCL}]^-$ ,  $[\text{VC}(\text{HL})\text{L}]^{2-}$  y  $[\text{VC}(\text{L})_2]^{3-}$ . En la figura 30 se muestran los datos de  $Z_B$  en función del  $\text{pH}$  donde  $Z_B$  representa el número de moles de protones disociados por

mol de V(III). Los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo fue construida con el modelo y las constantes dadas en la tabla 21.

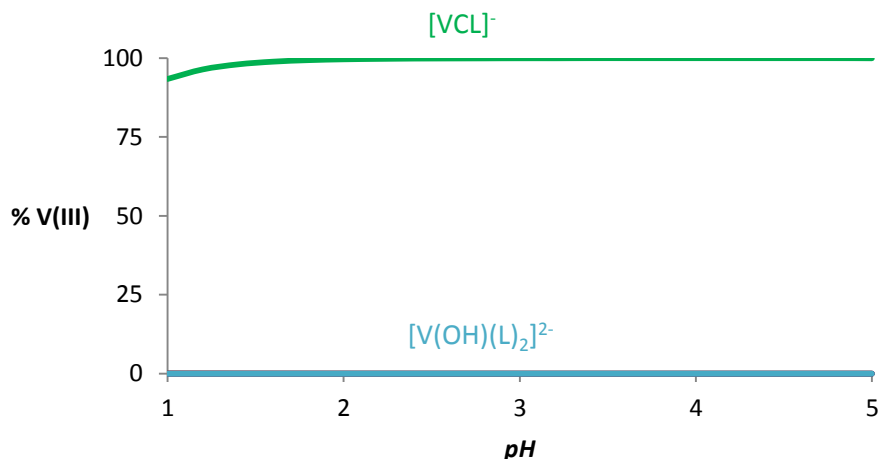


**Figura 30.** Gráfico de  $Z_B$  en función del  $pH$  del sistema ternario  $H^+$ -V(III)- $H_2C$ - $H_2L$  (ácido malónico) en KCl 3,0 M a 25 °C.

**Tabla 21.** Constantes de formación en términos de  $\log \beta_{pqrs}$ , del sistema ternario  $H^+$ -V(III)- $H_2C$ - $H_2L$  (ácido malónico) en KCl 3,0 M a 25 °C.

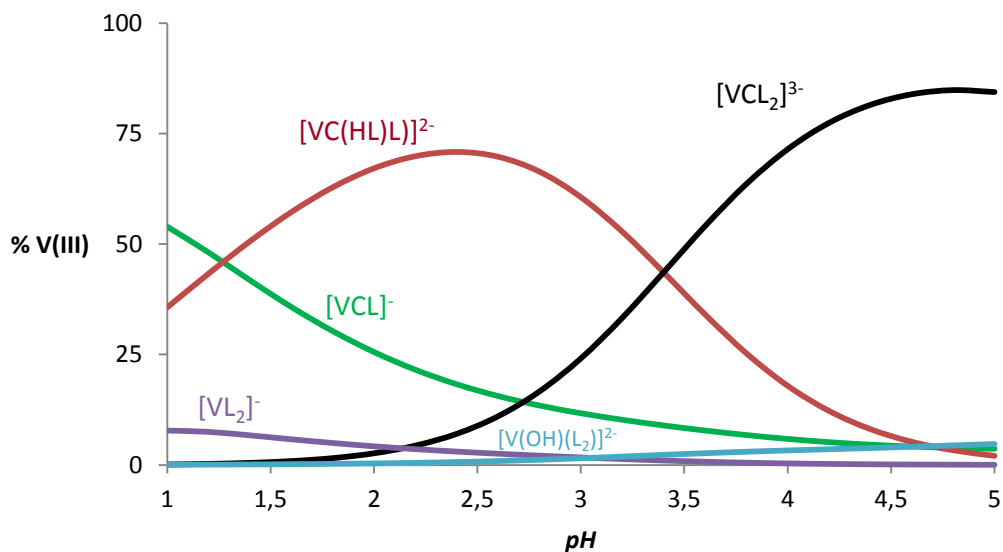
<b>Reacción</b>	<b><math>\log \beta</math> <math>Z_B</math></b>
$V^{3+} + H_2C + H_2L \rightleftharpoons [VCL]^- + 4H^+$	8,7(2)
$V^{3+} + H_2C + 2H_2L \rightleftharpoons [VC(HL)(L)]^{2-} + 5H^+$	10,3(1)
$V^{3+} + H_2C + 2H_2L \rightleftharpoons [VC(L)_2]^{3-} + 6H^+$	6,9(1)
Dispersión ( $\sigma$ )	0,132

A partir de las constantes de la tabla anterior fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema, para las tres relaciones ( $R$ ) empleadas.



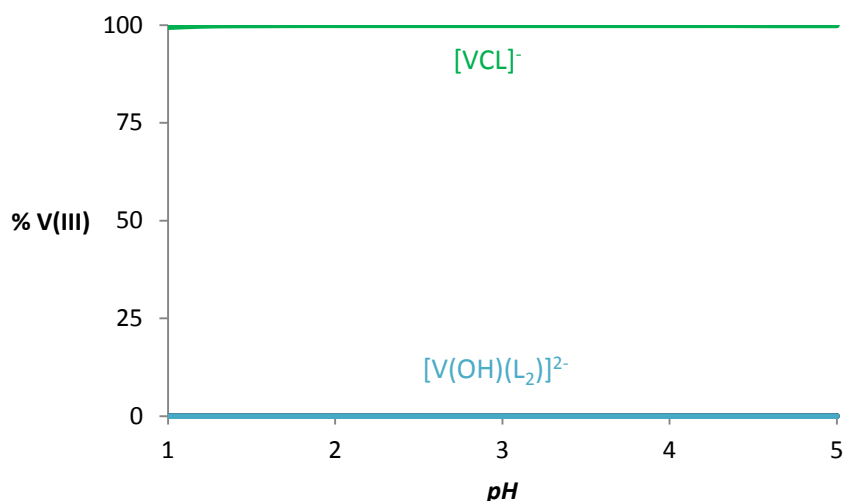
**Figura 31.** Diagrama de distribución de especies del sistema del  $H^+$ -V(III)- $H_2C$ - $H_2L$  (ácido malónico) en KCl 3,0 M a 25 °C,  $V^{3+} = 3$  mM, para  $R = 1:1:1$ .

En la figura anterior se observa que la especie  $[VCL]^-$  es la predominante en todo el intervalo de  $pH$  empleado para el estudio de este sistema ternario y los hidroxocomplejos no se encuentran en gran proporción, al menos en esta relación  $R = 1:1:1$ .



**Figura 32.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$ -V(III)- $H_2C$ - $H_2L$  (ácido malónico) en KCl 3,0 M a 25 °C,  $V^{3+} = 3$  mM, para  $R = 1:1:2$ .

Para la relación  $R = 1:1:2$ , se observa como disminuye en su totalidad la formación del complejo ternario  $[VCL]^\cdot$  y aumenta la formación del complejo ternario  $[VCL_2]^{3-}$ , a partir de  $pH$  3,5, y a  $pH$  entre 1,0 y 3,5 las especies predominantes son el complejo  $[VC(HL)L]^\cdot$  y el complejo ternario  $[VCL_2]^{3-}$  a  $pH$  mayores a 3,5, el resto de las especies presentes son minoritarias.



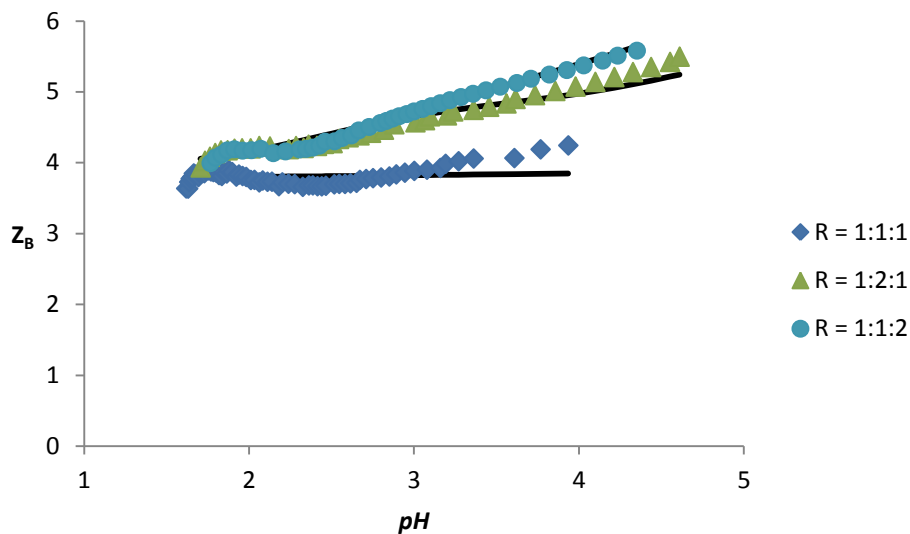
**Figura 33.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$ -V(III)- $H^2C$ - $H_2L$  (ácido malónico) en KCl 3,0 M a 25 °C,  $V^{3+} = 3$  mM, para  $R = 1:2:1$ .

Finalmente el diagrama de distribución de especies correspondiente a la relación  $R = 1:2:1$ , muestra como complejo ternario  $[VCL]^-$  es el predominante en el este sistema en todo el rango de  $pH$ . Para esta relación se observan muy pocas cantidades correspondiente de las hidroxoespecies.

### 6.3.3. Sistema $H^+$ - V(III) – ácido dipicolínico ( $H_2C$ ) – ácido ftálico ( $H_2L$ )

Los datos del sistema ternario  $H^+$ -V(III)- $H_2C$ - $H_2L$  (ácido ftálico) fueron analizado empleando el programa computacional LETAGROP. En el estudio de este sistema se empleó el intervalo  $1 \leq pH \leq 7$ .

En la figura 34 se muestran los datos de  $Z_B$  en función del  $pH$  donde los puntos representan los datos experimentales y la línea de trazo continuo fue construida con el modelo y las constantes dadas en la tabla 22, para cada relación se observa el mejor ajuste posible del modelo propuesto con los datos experimentales, igualmente como los casos anteriores, se trabajó en un rango de  $pH$  delimitado ( $1,5 < pH < 4,6$ ) debido a la inestabilidad del potenciómetro y la aparición de precipitado.



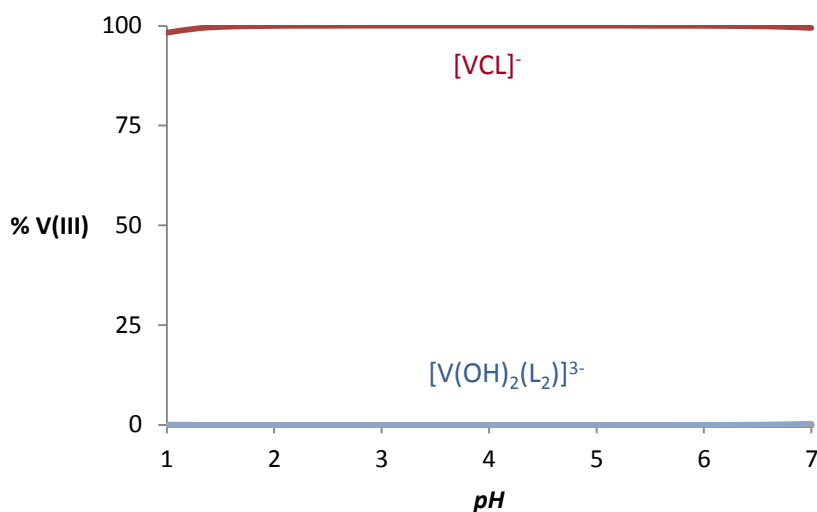
**Figura 34.** Gráfico de  $Z_B$  en función del  $pH$  del sistema ternario  $H^+-V(III)^-H_2C-H_2L$  (ácido ftálico) en  $KCl$  3,0 M a 25 °C.

**Tabla 22.** Constantes de formación en términos de  $\log \beta_{pqr}$ , del sistema ternario  $H^+-V(III)^-H_2C-H_2L$  (ácido ftálico) en  $KCl$  3,0 M a 25 °C.

<i>Reacción</i>	$\log \beta$ $Z_B$
$V^{3+} + H_2C + H_2L \rightleftharpoons [VCL]^- + 4H^+$	10,9(1)
$V^{3+} + H_2C + 2H_2L \rightleftharpoons [VC(HL)(L)]^{2-} + 5H^+$	9,2 < 10,4 <sup>a</sup>
$V^{3+} + H_2C + 2H_2L \rightleftharpoons [VC(L)_2]^{3-} + 6H^+$	6,9(3)
Dispersión ( $\sigma$ )	0,096

<sup>a</sup> constante determinada con  $(100 (3\sigma)/\beta_{pqr}) > 20\%$

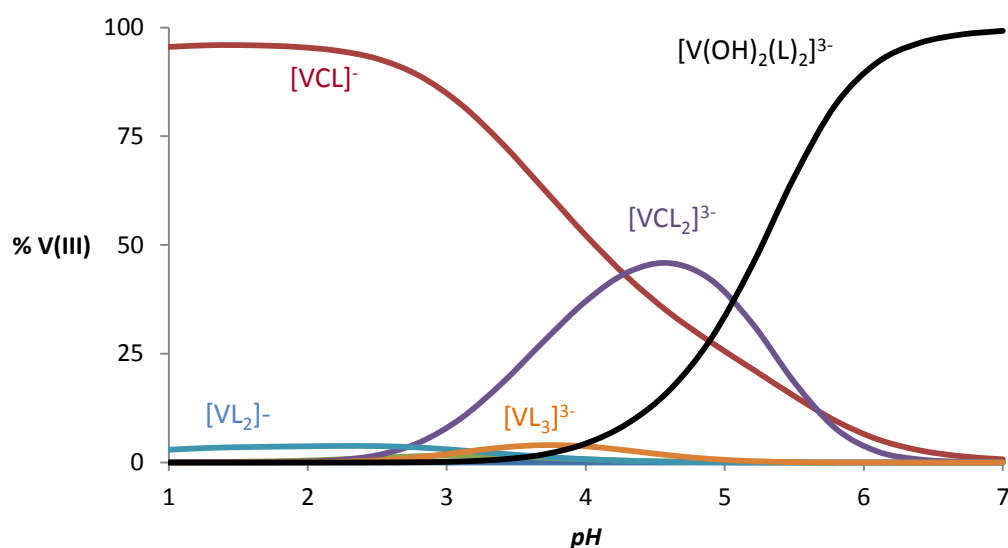
A partir de las constantes de la tabla anterior fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema, para las tres relaciones  $R$  empleadas.



**Figura 35.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+ - V(III) - H_2C - H_2L$  (ácido ftálico) en  $KCl$  3,0 M a  $25\text{ }^\circ C$ ,  $V^{3+} = 3\text{ mM}$ , para  $R = 1:1:1$ .

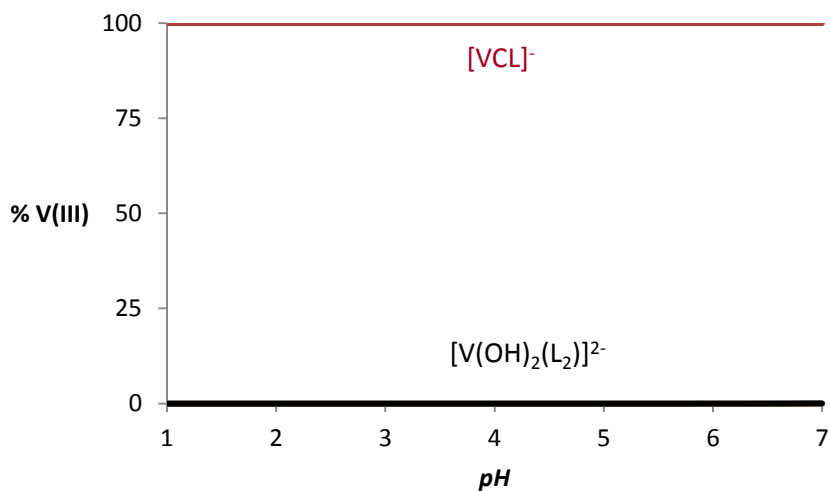
De la figura anterior se observa que el complejo ternario  $[VCL]^-$  es predominante en el intervalo  $1 \leq pH \leq 7$ , la otra especie  $[V(OH)_2(L_2)]^{3-}$ , se forma en muy poca proporción.





**Figura 36.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+ - V(III) - H_2C - H_2L$  (ácido ftálico) en KCl 3,0 M a 25 °C,  $V^{3+} = 3$  mM, para  $R = 1:1:2$ .

Al aumentar la concentración de ácido ftálico, es decir pasar a la relación  $R = 1:1:2$ , podemos observar un aumento en la proporción del complejo,  $[V(OH)_2L_2]^{3-}$  en el intervalo de  $4,7 \leq pH \leq 7$ , se observa la disminución de la formación del complejo ternario  $[VCL]^-$  a partir de  $pH = 2,9$  y las otras especies se encuentran en una proporción minoritaria.



**Figura 37.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$  - V(III)-  $H_2C$  -  $H_2L$  (ácido ftálico) en KCl 3,0 M a 25 °C,  $V^{3+} = 3$  mM, para  $R = 1:2:1$ .

Finalmente, para  $R = 1:2:1$ , la concentración de la especie  $[VCL]^-$  es mayoritaria en todo el intervalo de  $pH$  estudiado.

A modo comparativo la tabla 23 muestra las constantes de formación para los complejos ternarios formados para cada uno de los sistemas  $H^+$ -V(III)- $H_2C$ - $H_2L$  antes planteados.

**Tabla 23.** Tabla comparativa de las constantes de formación para los complejos ternarios formados para cada uno de los sistemas  $H^+ - V(III) - H_2C - H_2L$ , en KCl 3,0 M a 25 °C, con su respectivo cambio de nivel.

Complejo ternario	$\log \beta_{pqrs} Z_B(3\sigma)$ Ácido Oxálico	$\log \beta_{pqrs} Z_B(3\sigma)$ Ácido Malónico	$\log \beta_{pqrs} Z_B(3\sigma)$ Ácido Ftálico
$[VCL]^-$	9,3(2)	8,7(2)	10,9 (1)
$[VC(HL)(L)]^{2-}$	11,2(2)	10,3 (1)	9,2 < 10,4 <sup>a</sup>
$[VCL_2]^{3-}$	5,7 < 7,0 <sup>a</sup>	6,9(1)	6,9(3)
Dispersión $Z_B(\sigma)$	0,073	0,132	0,096
Nivel de reacción $pH^+ + q V^{3+} + C^{2-} + L^{2-} \rightleftharpoons H_p V_q C_r L_s^{p+3q-2r-2s}$			
Complejo ternario	$\log \beta_{pqrs} Z_B(3\sigma)$ Ácido Oxálico	$\log \beta_{pqrs} Z_B(3\sigma)$ Ácido Malónico	$\log \beta_{pqrs} Z_B(3\sigma)$ Ácido Ftálico
$[VCL]^-$	21,08(7)	23,84(8)	25,5(7)
$[VC(HL)(L)]^{2-}$	23,87(9)	28,25(8)	26,6 < 27,8 <sup>a</sup>
$[VCL_2]^{3-}$	22,2 > 23,5 <sup>a</sup>	30,1(1)	29,0(1)
Dispersión $Z_B(\sigma)$	0,073	0,132	0,096

<sup>a</sup> constante determinada con  $(100 (3\sigma)/\beta_{pqr}) > 20\%$

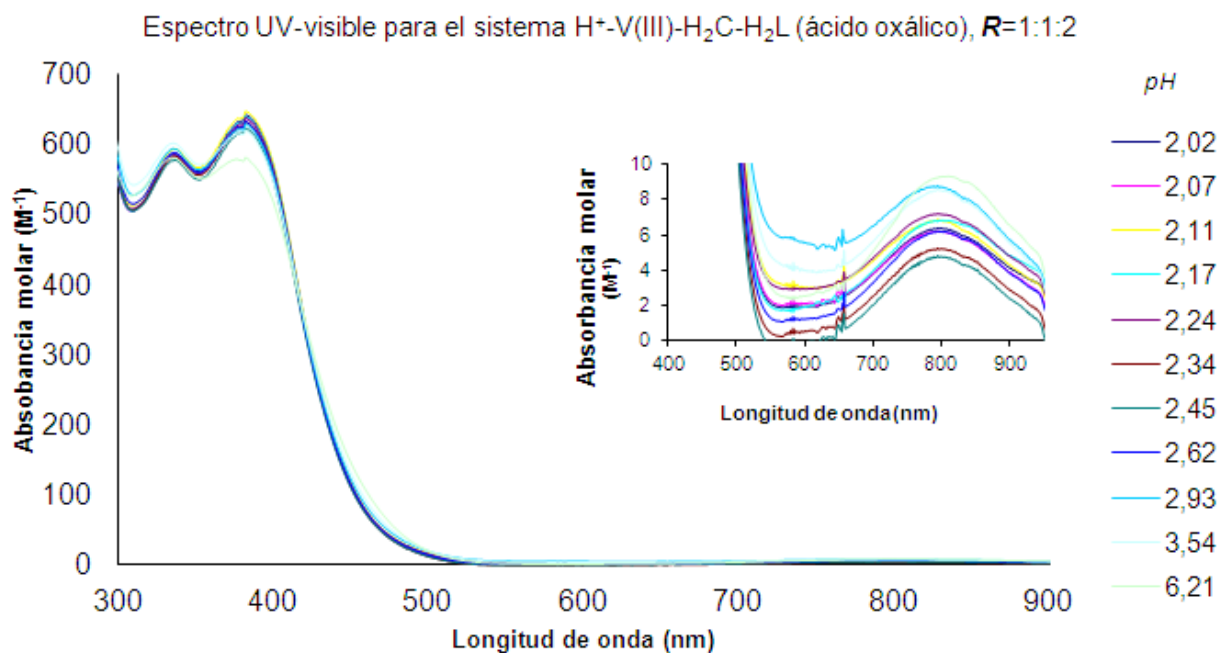
Podemos observar en la tabla 23, tomando en consideración las constantes recalculadas considerando el nivel natural, el siguiente orden de acuerdo con el valor del  $\log \beta_{pqrs}$ , para el complejo  $[VCL]^-$ , ácido ftálico > malónico > oxálico. Mientras que para el complejo  $[VC(HL)(L)]^{2-}$ , el orden es ácido malónico > ftálico > oxálico. Y por último para el complejo  $[VCL_2]^{3-}$  el orden es ácido malónico > ftálico > oxálico. En función a estos resultados podemos decir, que los complejos ternarios  $[VC(HL)(L)]^{2-}$  y  $[VCL_2]^{3-}$  para estos sistemas, se ven favorecidos por ligandos quelatantes que formen anillos, en el siguiente orden de estabilidad 6 (malónico) > 7 (ftálico) > 5 (oxálico).

#### 6.4. Espectros de absorción UV-visible

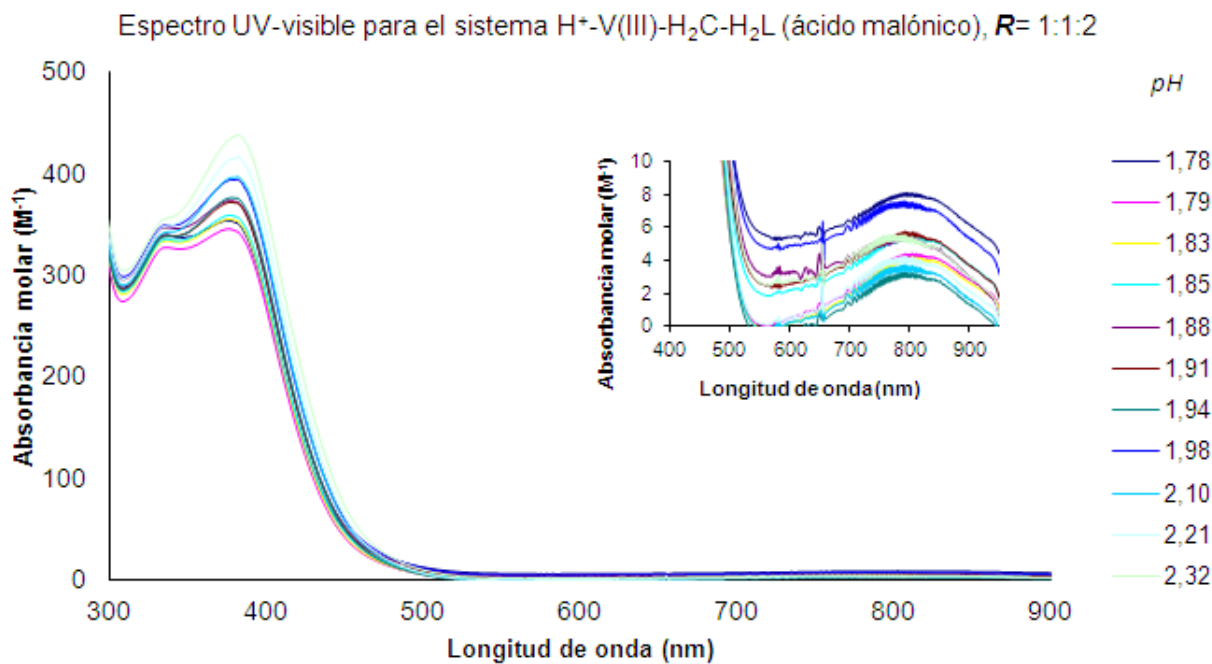
Como se mencionó al principio, el ácido dipicolínico puede formar anillos quelatos de 5 miembros, es probable que los complejos  $[VCL]^-$ ,  $[VC(HL)(L)]^{2-}$  y  $[VC(L)_2]^{3-}$  sean heptacoordinados con una geometría bipirámide pentagonal.<sup>7,61</sup> Se ha considerado que la heptacoordinación en dichos complejos similares se debe al pequeño tamaño del anillo quelato de dichos ligandos para coordinarse al V(III), mientras que con ligandos que forman anillos quelatos de 6 miembros tienden a formar complejos hexacoordinados, ya que pueden coordinarse más efectivamente al ion vanadio(III).<sup>7</sup>

Para el complejo  $[VC(HL)(L)]^{2-}$  para  $H_2L =$  ácido oxálico, está claro que en éste caso uno de los oxalatos actúa como ligando bidentado por coordinación ( $COO^-$ ,  $COO^-$ ), mientras que el otro oxalato actúa como ligando monodentado, coordinándose por un grupo carboxilato mientras que el otro permanece protonado, y por supuesto consideramos que el ácido dipicolínico actúa como ligando tridentado coordinándose ( $COO^-$ , N,  $COO^-$ ). Y para en el complejo  $[VC(L)_2]^{3-}$ , estarían ahora los dos oxalatos actuando como ligandos bidentados. Es probable que se forme un complejo de número de coordinación 7, se ha reportado que el ligando oxalato forma complejos quelatos con la formación de anillos de cinco miembros.<sup>7,14</sup> Puede ser que este modo de coordinación prevalezca en todos los complejos y sea tan estable que es capaz de desplazar uno de los enlaces vanadio – dipicolínico.

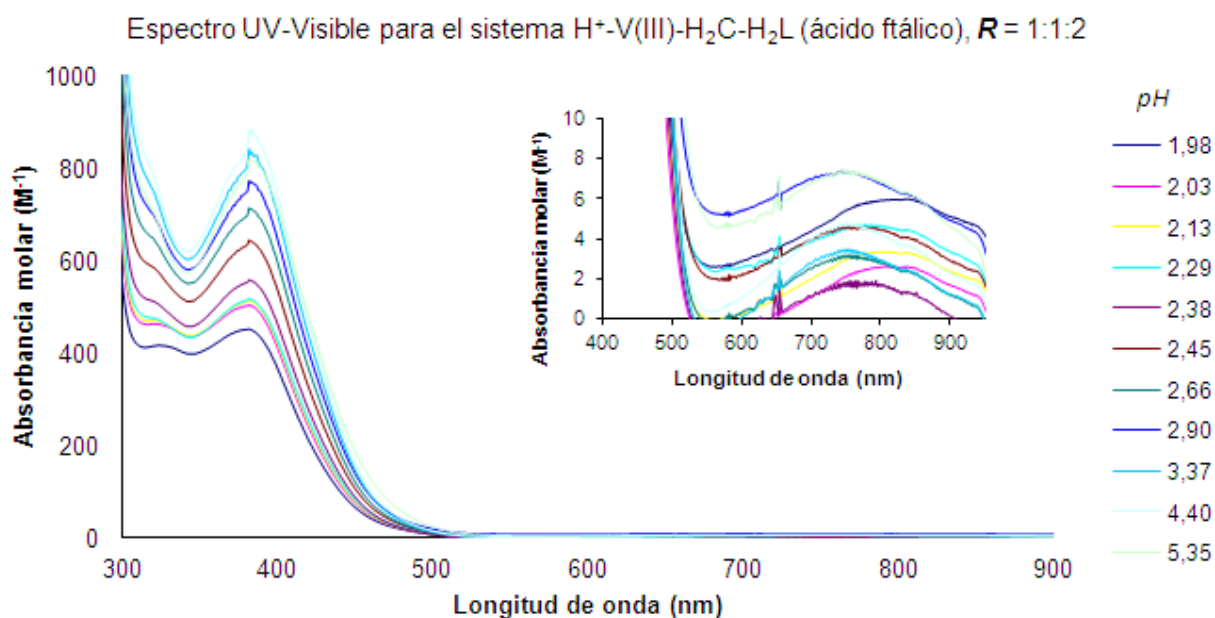
Para ratificar la información dada anteriormente, a continuación se muestran los espectros de absorción UV–visible para el sistema  $H^+ - V(III) - H_2C - H_2L$  (ácido oxálico),  $H^+ - V(III) - H_2C - H_2L$  (ácido malónico),  $H^+ - V(III) - H_2C - H_2L$  (ácido ftálico) para una relación  $R = 1:1:2$  con concentración total del metal  $V^{3+} = 3mM$ , donde el gráfico pequeño que se muestra del lado derecho en las figuras 38, 39 y 40, representa una amplificación de la escala, el cual permite visualizar la banda formada a esa longitud de onda.



**Figura 38.** Espectro de absorción UV-Visible para el sistema  $H^+ - V(III) - H_2C - H_2L$  (ácido oxálico), concentración de metal  $V^{3+} = 3 \text{ mM}$  para la relación  $R = 1:1:2$ .



**Figura 39.** Espectro de absorción UV-Visible para el sistema  $H^+ - V(III) - H_2C - H_2L$  (ácido malónico), concentración de metal  $V^{3+} = 3 \text{ mM}$  para la relación  $R = 1:1:2$ .



**Figura 40.** Espectro de absorción UV-Visible para el sistema  $H^+ - V(III) - H_2C - H_2L$  (ácido ftálico), concentración de metal  $V^{3+} = 3 \text{ mM}$  para la relación  $R = 1:1:2$

En la figura 38, se observa que el espectro se relaciona muy bien con el diagrama de distribución de especies que se muestra en la figura 28 para la relación  $R = 1:1:2$  en el intervalo de  $pH$  analizado, el cual coincide tanto en posición como en intensidad, siendo prácticamente independientes del  $pH$ , donde se indica la formación de un complejo mayoritario, el complejo ternario  $[VCL]^-$ , a menor proporción con respecto a las otras relaciones, según el diagrama de distribución de especies este complejo comienza a formarse con un porcentaje mayor al 50% aproximadamente a  $pH$  3,5, llegando al 100% a  $pH > 5$ , el cual es espectro de absorción UV-visible muestra la absorción de los distintos complejos presentes a diferentes valores de  $pH$ , donde ensanchamiento de la banda se debe posiblemente a la absorción de las diferentes especies, debido a que, según la configuración de este complejo, se pueden obtener diferentes isómeros en solución con los oxígenos carboxílicos ocupando posiciones axiales o ecuatoriales.

En el espectro de absorción se evidencia la siguiente señal, la banda de transferencia de carga ligando – metal de la coordinación tridentada del dipicolinato ( $\text{COO}^-$ , N,  $\text{COO}^-$ ) a (380 – 400) nm,<sup>12</sup>.

No se conoce con certeza qué posición ocupa el oxalato dentro de la esfera de coordinación. En la literatura se han encontrado reportes de vanadilo V(IV) y ligando aminopolicarboxilatos con oxalato en los que este último ocupa tanto posiciones axiales como ecuatoriales.<sup>38</sup>

Otro aspecto importante que se debe señalar, es que todos los complejos ternarios que se observan presentan una coordinación heptacoordinada, lo cual se verifica por la ausencia de bandas en el intervalo de 500 – 650 nm y por la aparición de una señal poco intensa entre 700-800 nm, sumado a la ausencia de las bandas del oxo-compuesto, el cual presenta dos bandas de transferencia de carga características entre 400 – 600 nm aproximadamente, propias del dímero V – O – V según los reportes de Kanamori.<sup>4</sup>

Para los sistemas con ácido malónico y ácido ftálico, se observa un comportamiento similar pero con una mayor dependencia del *pH*, lo cual corresponden con los diagramas de distribución de especies, lo que nos indica que el ácido dipicolínico juega un papel fundamental sobre las estructuras de estos complejos, siendo este el que dirige las estructuras a sistemas heptadentados.<sup>7, 61</sup>

## **7. CONCLUSIONES**



- Se determinaron las constantes de acidez del (H<sub>2</sub>C) ácido dipicolínico, (H<sub>2</sub>L) ácido oxálico, ácido malónico y ácido ftálico, mediante medidas de *fem*(H), utilizando como medio iónico KCl 3,0 M a 25 °C. El análisis de los datos *fem*(H) por medio del programa LETAGROP arrojó los siguientes valores de *pK<sub>a</sub>*:
- Ácido dipicolínico *pK<sub>a1</sub>* = 2,45(2) y *pK<sub>a2</sub>* = 4,66(5)
  - Ácido oxálico *pK<sub>a1</sub>* = 0,89(2) y *pK<sub>a2</sub>* = 3,78(4)
  - Ácido malónico *pK<sub>a1</sub>* = 2,81(2) y *pK<sub>a2</sub>* = 5,22(4)
  - Ácido ftálico *pK<sub>a1</sub>* = 2,79(2) y *pK<sub>a2</sub>* = 4,70(4)
- Se determinaron las constantes de formación de complejos ternarios (log β<sub>pqrs</sub>) para cada uno de los sistemas de H<sup>+</sup>- V(III) - ácido picolínico - ligando, empleando las relaciones **R** = (1:1:1), (1:1:2) y (1:2:1) en KCl 3.0 M y a 25 °C por medio de medidas *fem*(H). Los modelos de especies que mejor ajustaron a los datos experimentales fueron:
- Para el sistema de H<sup>+</sup>-V(III) - ácido picolínico - ácido oxálico; [VCL]<sup>-</sup> log β<sub>pqrs</sub>= 9,3(2), [VC(HL)(L)]<sup>2-</sup> log β<sub>pqrs</sub>= 11,2(2), [VC(L<sub>2</sub>)]<sup>3-</sup>, log β<sub>pqrs</sub>= 5,7 máx 7,0.
  - Para el sistema de H<sup>+</sup>-V(III) - ácido picolínico - ácido malónico; [VCL]<sup>-</sup> log β<sub>pqrs</sub>= 8,7(2), [VC(HL)(L)]<sup>2-</sup> log β<sub>pqrs</sub>= 10,3(1), [VC(L<sub>2</sub>)]<sup>3-</sup>, log β<sub>pqrs</sub>= 6,9(1)
  - Para el sistema de H<sup>+</sup>-V(III) - ácido picolínico - ácido ftálico; [VCL]<sup>-</sup> log β<sub>pqrs</sub>= 10,9(1), [VC(HL)(L)]<sup>2-</sup> log β<sub>pqrs</sub>= 9,2 máx 10,4, [VC(L<sub>2</sub>)]<sup>3-</sup>, log β<sub>pqrs</sub>= 6,9(3)
- Las medidas espectrofotométricas tomadas los sistemas ternarios mostraron una banda de transferencia carga ligando – metal de la tricoordinación del ligando dipicolinato a través de los átomos donadores de electrones (COO<sup>-</sup>, N, COO<sup>-</sup>) (380 – 400 nm). Se observa que todos los complejos son heptacoordinados, con una posible geometría bipirámide pentagonal y que el ácido dipicolínico es el

responsable de dicha geometría, ya que se observó una banda característica en longitud de onda  $> 750$  nm.

## **8. BIBLIOGRAFÍA**

- [1]. Papaioannou, A, "J. Inorg. Biochem.", 98, 959 – 968 (2004)
- [2]. Thompson, K., Orvig, C., "Coord. Chem. Rev" 219 – 221, 1033 – 1053 (2001)
- [3]. Shechter, Y. y Goldwasser, I., "Coord. Chem. Rev." 237, 3 – 11 (2003)
- [4]. Królicka, O., "J. Inorg. Biochem.", 2087 – 2098 (2004)
- [5]. Crans D., Smee, J., "Chem. Rev.", 104, 849 – 902 (2004)
- [6]. Senozan, N. M., "Journal of Chemical Education", 51 (8), 503 – 505 (1974)
- [7]. Kanamori, K., "Coord. Chem. Rev.", 237, 147 – 161 (2003)
- [8]. Kanamori, K., "Bull. Chem. Soc. Jpn", 74 (11), 2113 – 2118 (2001)
- [9]. Kiss, T. y Jakusch, T., "Polyhedron", 19, 2389 – 2401 (2000)
- [10]. Chatterjee, M. y Ghosh, S., "Polyhedron", 16 (7), 2917 – 2923, (1997)
- [11]. Bukietyńska, K., "Polyhedron", 20, 2353 – 2361 (2001)
- [12]. Lubes, V., "Journal of Solution Chemistry", 43 (8), 899 – 915 (2005)
- [13]. Kiss, E. y Petrohán, K., "Polyhedron" 19, 55 – 61 (2000)
- [14]. Buglyó, P., "Inorg. Chim. Acta.", 306, 174 – 183 (2000)
- [15]. Kiss, T. y Kiss, E., "Inorg. Chim Acta", 283, 202 – 210 (1998)
- [16]. Sakurai, H., "Coord. Chem. Rev.", 226, 187 – 198 (2002)
- [17]. Melchior, M. y Rettig, J. S., "Inorg. Chem" 40 (18), 4686 – 4690 (2001)
- [18]. Bulyó, P. y Crans, D. C., " Inorg. Chem.", 44 (15), 5416 – 5427 (2005)
- [19]. Dean, N.S., "Inorg. Chem.", 35 (10), 2818 – 2825 (1996)
- [20]. F. Cotton y G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada. 4° Ed., Limusa, México, 856 - 865 (1988).
- [21]. F. Burriel, J. Conde, Química Analítica Cualitativa. Ed. Paraninfo, 102 -138 (1992).
- [22]. J. Kleinberg, W.J. Argersinger Jr., E. Griswold. Química Inorgánica. Ed Reverté, México, 105 - 133 (1963).

- [23]. D. C. Crans, J. J. Smee, E. Gaidamauskas, y L. Yang, Chem. Rev., 104, 849 (2004).
- [24]. Buglyó, P., "Pure Appl. Chem.", 77 (9), 1583 – 1594 (2005)
- [25]. Jezowska-Trzebiatowska y X. Wajda, Bull. Polon. Sci. 6, 249 (1954).
- [26]. A. Lybing, Arkiv kemi, 6, 21 (1953); Boeri y J. Ehrenberg, Arch. Biochem. Biophys., 50, 404 (1954).
- [27]. Meier, R.; Boddin, M., "Met. Ions Biol. Syst.", 31, 45 – 88 (1995)
- [28]. G. Lubes, F. Brito, M. Araujo, V. Lubes, "Avances en Química, Hidrólisis del Ion V (III) a pH mayores de 3 en KCl 3M a 25 °C" 5(1), 51-55 (2010)
- [29]. Kumagai, H., "J. Chem. Soc., Dalton Trans.", 2390 – 2396 (2002)
- [30]. Kanamori, K. y Ino, K. "Inorg. Chem." 33 (24), 5547 – 5554 (1994)
- [31]. Crans, D. C., "Coord. Chem. Rev.", 237, 13 - 22 (2003)
- [32]. Chatterjee, M., "J. Chem. Soc., Dalton Trans.", 3641 – 3645 (1998)
- [33]. L. Petit, K. Owell: Stability constants database, IUPAC and Academic Software, Londres (1999).
- [34]. D Perrin, J.Chem.Soc. 290 (1959).
- [35]. V. Lubes, Estudios de formación de complejos ternarios entre los complejos de vanadio(III)-ácido picolínico y vanadio(III)-ácido dipicolínico con componentes del plasma sanguíneo de bajo peso molecular. Informe, proyecto CB-005-05. USB, (2006). B Szpoganicz, A Martell, Inorg.Chem.,23,4442 (1984).
- [36]. B Szpoganicz, A Martell, Inorg.Chem.,23,4442 (1984).
- [37]. R Tichane, W Bennett, J. Am. Chem. Soc.,79,1293 (1957).
- [38]. Kiss. E., "J. Inorg. Biochem.", 78, 97 – 108 (2000)
- [39]. M. Maharood-Tahir et al: Inorg. Chem. 36,59 (1997)
- [40]. J. Brizuela, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias UCV (1978).
- [41]. R. Figuera, Trabajo Especial de Grado, Facultad de Ciencias UCV (1998).

- [42]. T. Rodríguez, Estudio de los Complejos de Vanadio de Valencia Mixta (IV, V) y el Acido Oxalico (KCl 3,0M, 25 °C), Trabajo Especial de Grado, UCV, Venezuela (2009).
- [43]. J. Rodríguez, Estudio de la reducción de vanadio (V) en el sistema  $H^+VO_2^+$ -oxalato, KCl 3,0 M Y 25°C, Trabajo Especial de Grado, UCV, Venezuela (2011).
- [44]. K. Peter C. Vollhardt .Química Orgánica. Barcelona: Ediciones Omega S.A., 238 - 292 (1994).
- [45]. W. Beyer. Manual de Química Orgánica. Versión española de la 19a edición alemana. Editorial Reverté, 345 – 362 (1987).
- [46]. J. Bricual, V. Lubes, M.L Araujo, F. Brito, J. of the Chilean Chem. Soc., 49, 4, 285 - 288 (2004)
- [47]. Y. Porras, Complejos de vanadio (IV) con los ácidos malónico y succínico por medio de medidas de emf(H) y en KCl 3.0 M como medio iónico, TEG, CES, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (2007).
- [48]. Z. Pérez, Estudio de la formación de complejos de valencia mixta de V(IV,V) con ácido malónico por medio de medidas de fuerzas electromotrices en KCl 3.0 M A 25 °C, TEG, CES, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (2012).
- [49]. Goncalves, M Estudio de los complejos de vanadio (III) con los ácidos 6-metilpiconílico, salicílico y ftálico por medio de medidas emf(H) y espectroscopia UV-Vis, en KCl 3,0 M a 25 °C. TEG, Fac. Ciencias, UCV (2007).
- [50]. Bukietyńska, K. y Karwecka. Z., "Polyhedron", 16, (15), 213 – 2620 (1997)
- [51]. A. Esteves, Estudio de la formación de complejos ternarios de  $V^{III}$  con el ácido picolínico y los ácidos oxálico, malónico y ftálico, mediante medidas de emf(H) en KCl 3,0 M a 25°C. TEG, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, UCV (2012).
- [52]. F. Da Costa Brandon. Estudio de complejos ternarios entre vanadio(III) con los ácidos picolínico y dipicolínico y algunos bioligandos, TEG, USB (2006)
- [53]. Schönherr, T., "Spectrochimica Acta Part A" , 54, 1659 – 1669 (1998)
- [54]. Meier, R., "J. Inorg. Biochem.", 69, 249 – 252 (1998)
- [55]. G. Biedermann y L. G. Sillén, ArkivKemi, 5,425 (1953).
- [56]. F. Basolo, R. Johnson, Química de los compuestos de coordinación. Editorial Reverté, S.A., 27- 62, 81 – 132 (1976).

- [57]. J. Lema, Estudio de la formación de los complejos de níquel(II) con los aminoácidos: ácido aspártico, ácido glutámico, histidina y cisteína mediante medidas de emf(H) en NaCl 1,0 M a 25 °C. TEG, Fac. Ciencias, UCV (2011).
- [58]. L.G. Sillén, O. Warquist, Arkiv. Kemi, 31, 315 (1962).
- [59]. Funahashi, S., Haraguchi, K. y Tanaka, M. "Inorg. Chem.", 16, 1349 (1977).
- [60]. Powell, K. J., Pettit, L. D. IUPAC Stability Constants Database, Academic Software, Otley (U.K.), (1997)
- [61]. Madhumita Chatterjee, a Milan Maji, a Saktiprosad Ghosh, Thomas C. W. Makb "J. Chem. Soc., Dalton Trans"., Studies of V(III) complexes with selected á-N-heterocyclic carboxylato NO donor ligands: structure of a new sevencoordinated pentagonal bipyramidal complex containing picolinato ligands, 3641–3645 (1998)