

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  $V^{III}$  con el ácido picolínico y los ácidos oxálico, malónico y ftálico, mediante medidas de  $emf(H)$  en  $KCl$  3,0 M a  $25^{\circ}C$ .**

Trabajo Especial de Grado  
presentado ante la ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
por la Br. Ana K. Esteves F. para  
optar al título de Licenciado en  
Química.

Caracas, Octubre 2012

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

Certificamos que el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**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.**

presentado por la Br. Ana Karina Esteves Figueroa, C.I. 20697607; cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento vigente de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

---

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 V<sup>III</sup> con el ácido picolínico y los ácidos oxálico, malónico y ftálico, mediante medidas de emf(H) en KCl 3,0 M a 25°C.**

Presentado por la Br. Ana Karina Esteves Figueroa, C.I. 20697607, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el Reglamento vigente de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

---

Dr. José Daniel Martínez  
(Tutor)

---

Dr. Vito R. Lubes  
(Tutor)

---

(Jurado)

---

(Jurado)

## **Agradecimientos**

Primeramente a Dios, por darme vida, salud y las fuerzas necesarias para luchar por cada una de mis metas.

Al centro de equilibrios en solución de la Universidad Simón Bolívar "USB", en conjunto con el profesor Vito Lubes por su ayuda y su apoyo para el desarrollo del siguiente trabajo. Al profesor José Daniel, por su apoyo incondicional y guía para el desarrollo de mi TEG.

A mis padres Ana Figueroa y Alonso Chávez, por darme su apoyo incondicional en todo momento de mi carrera, ustedes han sido las personas más importantes para el cumplimiento de todas mis metas y sueños.

A Jesús Enrique Bracamonte, por ser mi compañero y apoyo en todo momento; has sido una gran persona y me apoyaste en los momentos difíciles que te necesité.

A mis compañeros, Jessaid Escobar, Williams Sanoja, Erika Roque, María Moreno, Nuraima Meza e Irandy Leal, por brindarme su amistad y compartir conmigo en los momentos difíciles de mi carrera.

**Resumen**

Se estudiaron los sistemas  $H^+$  - ácido picolínico,  $H^+$ - 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 emf (H), las cuales se resumen en la siguiente tabla:

**Tabla1.** Constantes de acidez para los sistemas  $H^+$ - HC (ácido picolínico) y  $H^+$ -  $H_2L$  (ácido oxálico, malónico y ftálico) en KCl 3,0 M a 25 °C.

Ligando	Reacción	$pK_{ai}$	
Ácido picolínico (HC)	$H_2C^+ \rightleftharpoons HC + H^+$	$pK_{a1}$	No Determinado
	$HC \rightleftharpoons C^- + H^+$	$pK_{a2}$	5,58(6)
	Dispersion ( $\sigma$ )	0,038	
Ácido Oxálico ( $H_2L$ )	$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	$pK_{a1}$	0,68(3)
	$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	$pK_{a2}$	3,79(6)
	Dispersion ( $\sigma$ )	0,023	
Ácido Malónico ( $H_2L$ )	$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	$pK_{a1}$	2,87(3)
	$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	$pK_{a2}$	5,28(8)
	Dispersion ( $\sigma$ )	0,026	
Ácido Ftálico ( $H_2L$ )	$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	$pK_{a1}$	2,95(3)
	$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	$pK_{a2}$	4,76(7)
	Dispersion ( $\sigma$ )	0,021	

De igual manera, se estudiaron los sistemas  $H^+$ -  $V^{III}$  – ácido picolínico con cada uno de los ligandos, ácido oxálico, malónico y ftálico mediante medidas emf (H) en KCl 3,0M 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 ión  $V^{III}$ , las constantes de acidez de los ligandos empleados y las constantes de formación de los complejos binarios.

Para el sistema  $H^+ - V^{III}$ -ácido picolínico-ácido oxálico el modelo que mejor ajustó los datos experimentales incluía a las especies;  $V(C)(L) \log \beta_{pqrs} 5,39(7)$ ,  $[V(C)_2(L)]^- \log \beta_{pqrs} 4,3(1)$ , mientras que para el sistema  $H^+ - V^{III}$ - ácido picolínico - ácido malónico se encontraron las especies  $V(C)(L) \log \beta_{pqrs} 5, 58(5)$ ,  $[V(C)_2(L)]^- \log \beta_{pqrs} 5,00(8)$  y por último el sistema  $H^+ - V^{III}$ - ácido picolínico –ácido ftálico con las especies  $V(C)(L) \log \beta_{pqrs} 5,66(6)$  y  $[V(C)_2(L)]^- \log \beta_{pqrs} 4,5(2)$ .



<b>1. Introducción</b> .....	1
1.1 Breve reseña histórica de La actividad biológica del vanadio .....	5
1.1.1 Actividad insulino mimética de los complejos de vanadio.....	5
1.1.2 Actividad anticancerígena de los complejos del vanadio .....	7
<b>1.2 Química del vanadio</b> .....	9
1.3 Química acuosa del V <sup>III</sup> .....	11
1.3.1 Estudio de la hidrólisis del V <sup>III</sup> en solución acuosa.....	11
1.3.2 Características Espectroscópicas del V <sup>III</sup> .....	13
1.3.3 Bandas de transferencia de carga relacionadas con el dímero V – O – V... ..	15
<b>1.4 Química de los ligandos</b> .....	16
1.4.1 Ácido picolínico.....	16
1.4.2 Ácido oxálico.....	19
1.4.3 Ácido malónico.....	20
1.4.4 Ácido ftálico.....	21
<b>2. Antecedentes bibliográficos de los diferentes sistemas a estudiar</b> .....	22
<b>3. Fundamento Teórico</b> .....	24
3.1 Ley de acción de masas.....	26
3.2 Escala de actividades y constantes de estabilidad.....	27
<b>4. Objetivos</b> .....	29
<b>5. Metodología Experimental</b> .....	31
5.1 Reactivos.....	32
5.2 Disoluciones.....	32
5.3 Instrumentos de medida.....	33
5.4 Procedimiento de medida.....	35
5.5 Análisis de los datos.....	36
5.6 Medidas espectrofotométricas UV – visible.....	37
<b>6. Resultados Experimentales y Discusión</b> .....	38
<b>7. Conclusiones</b> .....	67
<b>8. Bibliografía</b> .....	69



h, b, hc, hl	Concentraciones en equilibrio de $H^+$ , $V^{3+}$ , HC, $H_2L$
HC	Ácido picolínico
$H_2L$	Ácido ftálico, Oxálico y Malónico
$\beta_{pqrs}$	constante de equilibrio en el nivel $H_2L$
$C_{pqrs}$	Concentración en equilibrio de un complejo (p, q, r, s)
<i>emf</i> (H)	Medidas de fuerzas electromotrices (EV)
E	Potencial (mV), pila REF // <b>S</b> / EV
$E_o$	Potencial <i>estándar</i> (mV), pila REF // S / EV
EV	Electrodo de vidrio, pila REF // <b>S</b> / 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
J	Parámetro relacionado con el potencial de difusión en la unión líquida //, pila REF // <b>S</b> / EV
M	moles/L
mM	milimoles/L
Ns	n° de experimentos
Np	n° de puntos en un experimento
Nk	n° de complejos
<i>pH</i>	$-\log h$
REF	Semipila de referencia, pila REF // <b>S</b> / EV
<b>S</b>	Disolución problema en el reactor, pila REF // <b>S</b> / EV
<b>T</b>	Disolución <i>titulante</i>
U	Suma de mínimos cuadrados
$Z_B$	número medio de moles de $H^+$ disociados / mol de V(III)
$Z_C$	número medio de moles de $H^+$ disociados / mol de HC

## 1. INTRODUCCIÓN

El auge que ha tomado actualmente el estudio de la química acuosa del vanadio, se debe al remarcable impacto bioquímico de este metal.<sup>1</sup> Los recientes estudios desarrollados acerca de la química de coordinación del vanadio han revelado un alto potencial como agentes farmacéuticos. Se han realizados 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 fosfomutatas e isomerazas, se determinó que es un cofactor requerido para cierto número de haloperoxidasas, regula anomalías de la tiroides, muestra actividad insulinomimética y anticarcinogénica, manifestando en algunos casos una capacidad preventiva y terapéutica sobre la malignidad de ciertas líneas de células tumorales, entre otras.<sup>1-2</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 las ascidias (*Pseudopotamilla accelata*), descubierto por el alemán M. Henze en 1911 y es hasta ahora el segundo tunicado con mayor acumulación de V<sup>III</sup> en el reino animal.<sup>3-4</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>5</sup> La especie *Ascidia gemmata* contiene valores tan altos como 0,35 M de vanadio en las células sanguíneas lo que corresponde a  $10^7$  veces la concentración del metal en agua del mar.<sup>4</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>4</sup> En la mayoría de los casos, la función biológica de los compuestos viene regulada por la geometría y la estereoquímica de coordinación.<sup>6</sup> Por lo tanto, en vía de resolver este rompecabezas, es necesario un estudio profundo de la química de coordinación de estos compuestos de vanadio.

En este trabajo se presenta el estudio de formación de diferentes complejos de  $V^{III}$ , por esta razón es necesario describir la química de este ión. La química de coordinación del  $V^{III}$ , 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>6-7</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 son ligandos multidentados, muchos ligando con estas características se han estudiado, entre ellos se encuentran los siguientes ácidos: tetrametilendiaminatetracético (tmdta), etilendiaminatetracético (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>4,8</sup> y otros de estructura más sencilla, entre los cuales se encuentra el ácido 2-piridincarboxílico (Hpic).<sup>9,10</sup> Este último, el ácido picolínico es la base principal de los complejos ternarios que estudiaremos en este trabajo.

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>7</sup> es necesario estudiar la especiación química tomando en consideración algunos de estos bioligandos. En el entorno biológico existe gran diversidad de ligandos capaces de coordinarse al  $V^{III}$ , entre los cuales se encuentran los aminoácidos, las proteínas, nucleótidos y los componentes de bajo peso molecular del plasma sanguíneo.<sup>2,9</sup>

En vista de lo antes descrito es de gran interés estudiar el comportamiento químico de cualquier sistema a nivel fisiológico, en particular en este trabajo nos planteamos el estudio de formación de los complejos ternarios de  $V^{III}$  con ácido picolínico y los ligandos ácidos oxálico, malónico y ftálico.

Este proyecto representa la continuación de 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 V<sup>III</sup> con el ácido picolínico y el ácido dipicolínico en solución acuosa”**, en el cual se estudió la formación de complejos binarios del ion V<sup>III</sup> con los ácidos picolínico y dipicolínico en solución acuosa, y también se estudiaron la formación de los complejos ternarios entre el ión V<sup>III</sup> y los ligandos ácido picolínico y ácido dipicolínico.

Dada una breve introducción acerca del planteamiento del trabajo, se hace necesario conocer un poco sobre la química de coordinación del vanadio, la química de los ligandos que intervienen en cada sistema y algunas reseñas útiles que facilitaran al lector entender con claridad este trabajo.

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

Tal y como se dijo anteriormente, desde hace varios 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. Entre las principales actividades farmacológicas que este metal ha manifestado se encuentran la actividad insulino mimética y la actividad anticarcinogénica.<sup>11</sup>

### **1.1.1 Actividad insulinomimética de los complejos de vanadio**

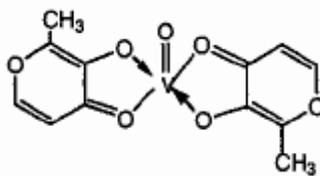
En el año 1899 se da el primer reporte de la aplicación de compuestos de vanadio en pacientes que padecían de diabetes<sup>3</sup>, se observó que el uso de vanadato de sodio en pacientes diabéticos, generaba una disminución en el contenido de glucosa excretada por la orina. Pero este hallazgo perdió 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 reporte de la actividad insulinomimética de compuestos de vanadio *in vitro* en 1979 e *in vivo* en 1985, grandes esfuerzos se han realizado para preparar complejos de V<sup>IV</sup> y

V<sup>V</sup> con alta actividad y baja toxicidad, que sean realmente absorbidos por el organismo.<sup>12</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>13</sup>

En 1990, se reportaron que los siguientes complejos: bis(metilcistinato) de vanadilo [VO(cysm)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, bis(oxalato) de vanadilo [VO(ox)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, bis(salicilaldehído) de vanadilo [VO(sal)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> y bis(maltolato) de vanadilo [VO(mal)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> (BMOV), los cuales presentaron actividad insulinomimética cuando fueron administrados oralmente a ratas Wistar con diabetes inducidas con estreptozotocina (STZ), que es un antibiótico con propiedades antitumorales que destruye las células β 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: [VO(mal)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> > [VO(cysm)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> > [VO(sal)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> > [VO(ox)<sub>2</sub>]<sup>2-</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>10</sup>



**Figura 1.** Estructura del bis(maltolato)oxovanadio(IV), (BMOV)

Ya para principios de este siglo, un grupo de investigadores entre los cuales se encontraba Chris Orvig, reportaron el primer complejo de V<sup>III</sup> con actividad farmacológica para disminuir los niveles de glucosa en pacientes diabéticos. Basados en las propiedades del complejo BMOV, estudiaron el sistema V<sup>III</sup> con maltolato para dar el producto tris(maltolato)V<sup>III</sup> [V(mal)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>, el cual mostró una actividad similar

al compuesto de referencia.<sup>13</sup>

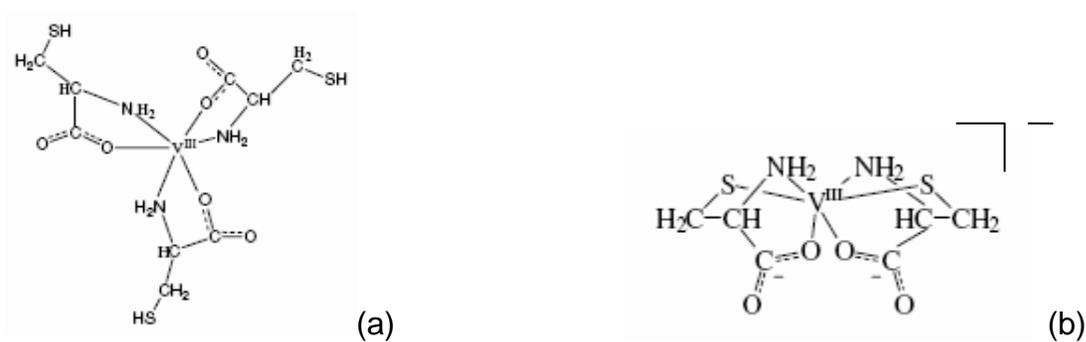
Considerando los resultados obtenidos con el vanadio trivalente, K. H. Thompson y C. Orvig,<sup>2</sup> se estudiaron la actividad del complejo de V<sup>III</sup> con ácido picolínico [V(pic)<sub>3</sub>] el cual había sido sintetizado previamente.<sup>6</sup> Sin embargo, hasta los momentos no se conocen los resultados para este sistema. Una premisa que podría predecir el efectivo comportamiento de este complejo se debe a la eficiencia del complejo análogo con V<sup>IV</sup>, VO(pic)<sub>2</sub> en disminuir los niveles de glucosa.<sup>12</sup>

Recientemente, Debbie C. Crans y colaboradores (2004), reportaron un estudio de la actividad insulino mimética de los complejos de V<sup>III</sup> con dipicolinato. 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 V<sup>V</sup> 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>13</sup>

### 1.1.2 Actividad anticancerígena de los complejos de vanadio

El interés de los complejos de vanadio se ha dirigido en conocer su papel biológico, y se ha descubierto que ciertos complejos pueden ser usadas como drogas anticancerígenas debido a su interacción con nucleótidos simples o sus polímeros, es decir, con el ADN o el ARN.<sup>14</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 del siglo pasado, siendo 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  $V^{III}$  (Ver figura 2), que se han estudiados para diferentes tratamientos entre los cuales se tiene: contra la leiomyosarcoma inducida en ratas,<sup>15</sup> en líneas de células de tumores hepáticos (*Morris 5123*),<sup>2</sup> y para el control de antimetástasis en ratas tratadas con 3,4-benzopirona.<sup>18</sup>



**Figura2.** Estructura de los complejos  $V(HCys)_3$  (a) y  $[V(Cys)_2]^-$  (b).

## 1.2 Química del Vanadio

El vanadio se encuentra presente en plantas y células animales en concentraciones tan bajas como 10 – 20 nM, las propiedades fisicoquímicas de este se resumen en la tabla 1. La abundancia relativa de este metal de transición en la corteza terrestre es aproximadamente del 0,02% y se encuentra presente en el petróleo como en los de Canadá y Venezuela en forma de metaloporfirina de vanadio(IV). A nivel fisiológico, la concentración total puede variar entre 100 – 200  $\mu\text{g}$ .<sup>14, 16</sup>

Los estados de oxidación más estables lo conforman el  $\text{V}^{\text{IV}}$  (ión vanadilo) y  $\text{V}^{\text{V}}$  (ión vanadato), mientras que el vanadio trivalente  $\text{V}^{\text{III}}$  es muy inestable en condiciones normales, vulnerable a la oxidación formando un equilibrio entre las especies  $\text{V}^{\text{IV}}$  (IV/V); el  $\text{V}^{\text{II}}$  es tan reactivo que no se encuentra en la naturaleza.<sup>13</sup>

Los complejos de vanadio en cualquiera de sus estados de oxidación pueden existir en solución acuosa, pero en el caso de  $\text{V}^{\text{III}}$  y  $\text{V}^{\text{II}}$ , es necesario mantener condiciones especiales. Los iones de  $\text{V}^{\text{IV}}$  y  $\text{V}^{\text{V}}$  están gobernados por la formación de oxovanadios, y contienen la unidad  $\text{VO}^{2+}$  y  $\text{VO}_2^+$  respectivamente, mientras que el vanadio trivalente no está gobernado por ningún oxocación.<sup>13</sup>

El vanadio es uno de los elementos redox más activos, y puede formar tanto complejos aniónicos como catiónicos en el intervalo de  $\text{pH}$  fisiológico (2-8).<sup>17</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>11</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>7,10, 11,18</sup>

Principalmente para este trabajo, importa señalar la química del V<sup>III</sup> con compuestos de este tipo.

**Tabla 2.** Propiedades características del vanadio.<sup>19</sup>

Símbolo químico	V
Número atómico	23
Valencia	2,3,4,5
Estado de oxidación	+3
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 acuosa del V<sup>III</sup>

El V<sup>III</sup> es el estado de oxidación más bajo que puede ser considerado estable en solución acuosa. El ión  $[V(H_2O)_6]^{3+}$  puede ser obtenido disolviendo el óxido  $V_2O_3$  en ácido; por electrólisis, a través de una reducción química de una solución acuosa de vanadio(IV) o (V); también se puede lograr por la disolución acuosa en medio ácido de la sal  $VCl_3$ .<sup>15</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 libre de oxígeno, que se puede conseguir manteniendo la solución bajo una atmósfera continua de nitrógeno o argón.

El V<sup>III</sup> en solución acuosa es fácilmente hidrolizable, por lo tanto es importante tomar en consideración la hidrólisis de este ion, siempre que se realicen estudios de equilibrios.

#### 1.3.1 Estudio de la hidrólisis del V<sup>III</sup> en solución acuosa

El estudio de la hidrólisis del V<sup>III</sup> 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 cambia el *pH* de la solución.

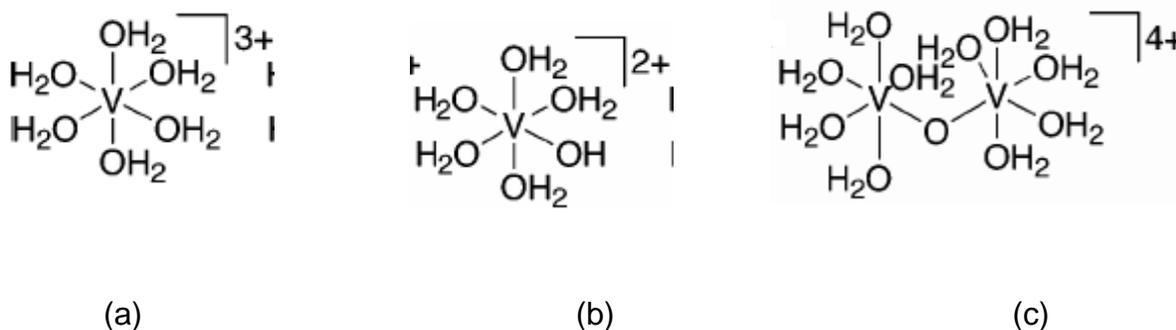
Autores como Debbie Crans<sup>3</sup> reportan cuales son las especies resultantes de la hidrólisis del V<sup>III</sup>. La especie simple  $[V(H_2O)_6]^{3+}$  existe sólo en solución fuertemente ácida *pH* < 1,0; mientras que la primera hidrólisis del complejo hexaacuo,  $[V(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ , ocurre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

A medida que se incrementa el *pH* de la solución, el V<sup>III</sup> 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

absortividad molar aproximadamente de  $3000 \pm 50 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Al seguir aumentando el  $pH$  se forman el trímero y el tetrámero  $[\text{V}_3(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{10}]^+$  y  $\text{V}_4(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}$  respectivamente. Todavía la existencia de estas dos últimas especies está cuestionada por diferentes autores.

En trabajos realizados por P. Buglyó y D. Crans<sup>3, 20</sup> señalan la hidrólisis del vanadio hasta el trímero, el cual difiere de los resultados obtenidos por R. Meier y Kanamori<sup>21,22</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>20</sup>

En la figura 3 se muestran las estructuras del ión hexaacuo de  $\text{V}^{\text{III}}$ , y el producto de las primeras dos hidrólisis propuestas por Debbie Crans,<sup>3</sup> y en la tabla 2 se encuentran las constantes de formación reportadas para cada especie, incluyendo las utilizadas por otros autores como Buglyó<sup>3</sup> y Kanamori<sup>22</sup> además de las utilizadas para los cálculos en este trabajo.<sup>9</sup>



**Figura 3.** Estructuras de las especies que se forman con la hidrólisis del  $\text{V}^{\text{III}}$ . (a) ión hexaacuo  $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , (b)  $[\text{V}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ , (c) estructura del dímero  $[\text{V}_2(\mu^2\text{-O})(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ .

Finalmente, con el sucesivo incremento del  $pH$  de la solución, aproximadamente  $pH = 4,5$ , comienza la formación del hidróxido de vanadio,  $V(OH)_3$  ( $K_{ps} = 4 \times 10^{-35}$ ), el cual es insoluble en solución acuosa.<sup>3</sup>

Además de conocer el comportamiento del  $V^{III}$  en solución, para este estudio es de vital importancia conocer la química en solución de todos los ligandos involucrados, a continuación se presenta un resumen para cada uno de ellos.

### 1.3.2 Características espectroscópicas del $V^{III}$

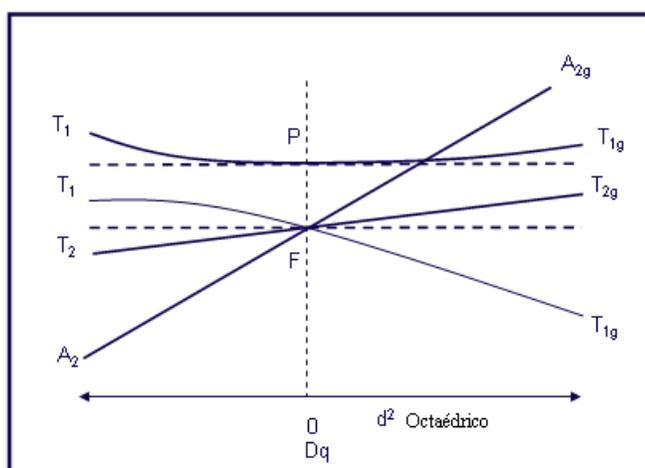
Los distintos arreglos entre los átomos de una molécula y sólidos son responsables del comportamiento químico y físico de un compuesto. En el caso de las transiciones electrónicas de complejos metálicos, la formación de cromóforos está determinada por la estructura electrónica del estado fundamental 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 cerivalente es  $[\text{Ar}]3d^34s^2$ , por lo tanto, para el  $\text{V}^{\text{III}}$  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 desdobla en tres estados excitados que son  ${}^3T_{2g}$  y  ${}^3A_{2g}$  del término F y  ${}^3T_{1g}$  del término spectral P. Este efecto se muestra en el siguiente diagrama de Orgel, la líneas punteadas corresponden al estado fundamental del ión libre, y las líneas continuas señalan el desdoblamiento en los niveles de energías del estado fundamental al estado excitado.<sup>23</sup>



**Figura 4.** Diagrama de Orgel para un ion  $d^2$  de configuración octaédrica

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>37</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  ${}^3T_{1g}(F) \longrightarrow {}^3T_{1g}(P)$ ,<sup>11</sup> aparece en 400 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  $e^2$ , no se observa en el intervalo de 300 – 800 nm, y emerge como una banda muy intensa en la región ultravioleta.<sup>24</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.<sup>24</sup>

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

Los oxo - complejos de  $V^{III}$  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>25</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.

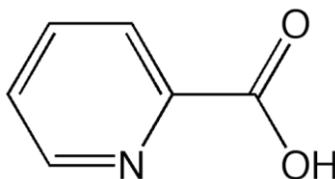
## 1.4 Química de los ligandos

La descripción del comportamiento químico de cada ligando, es un elemento clave para el estudio de los sistemas ternarios, pues esta información nos ayuda a predecir las posibles estructuras, la estequiometría y estabilidad de los complejos que forman.

### 1.4.1 Ácido picolínico

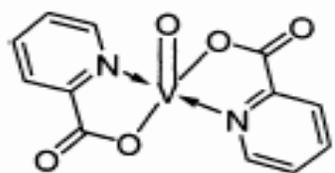
Los ácidos piridincarboxílicos como el ácido picolínico (HC), se encuentran presentes en muchos productos naturales, y son de principal interés porque pueden jugar un papel importante a nivel fisiológico, por ejemplo, este ácido se encuentra en humanos como un metabolito del aminoácido triptófano.<sup>25</sup> Adicionalmente, este ligando es el componente principal del Cromax<sup>®</sup>, nombre comercial del complejo Cr(pic)<sub>3</sub>, que es utilizado como aditivo alimenticio y se ha demostrado que asiste a pacientes diabéticos en el control contra los niveles de glicemia.<sup>1</sup>

El ácido 2-piridincarboxílico, por brevedad ácido picolínico, contiene un grupo carboxílico en posición *orto* al nitrógeno del anillo piridínico, tal y como se observa en la figura 4, actuando como un ligando monoácido y bidentado con coordinación (N, COO<sup>-</sup>) estéricamente favorecida.<sup>1,10</sup>



**Figura 5.** Estructura del Ácido picolínico.

Este ligando posee gran afinidad con el vanadio, y desde hace muchos años se han reportado complejos con picolinato. En 1964 reportó el primer compuesto sintetizado el bis(2-piridincarboxilato)oxovanadio(IV), VOC<sub>2</sub>, cuya estructura se muestra en la figura 5.<sup>17</sup>



**Figura 6.** Estructura del complejo VOC<sub>2</sub>.

Otras numerosas estructuras en estado sólido han sido elucidadas, principalmente, picolinatos de oxoperoxovanadio(V) y oxodiperoxovanadio(V).<sup>27</sup> Mientras que con vanadio(III) únicamente se ha reportado el complejo  $[V^{III}C_3] \cdot H_2O$  en estado sólido, sintetizado en el año 1996, resultando ser altamente estable en condiciones ambientales. No se ha probado la actividad biológica de este compuesto; sin embargo, basados en la capacidad insulinomimética del complejo análogo con vanadio(IV),  $[VOC_2]$ ,<sup>10</sup> es razonable anticiparse a que el complejo con  $V^{III}$  podría también presentar cierta actividad farmacológica interesante.<sup>17</sup>

Las constantes de acidez utilizadas en este trabajo se basan en los valores reportados en los estudios realizados por Vito Lubes,<sup>9</sup> cuyos resultados se muestran en la **tabla 4**.

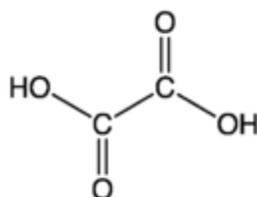
**Tabla 4.** Constantes de acidez del ácido picolínico determinadas en KCl 3,0 M a 25°C.

Reacciones	$\log \beta_{\text{poro}}(3\sigma)$
$\text{HC} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}^+$	1,51(2)
$\text{HC} \rightleftharpoons \text{C}^- + \text{H}^+$	-5,57(2)
Dispersión	0,02
$pK_{a1}$	1,51(2)
$pK_{a2}$	5,57(2)

Valores entre paréntesis representan las desviaciones estándar [ $3\sigma(\log \beta)$ ] en la última cifra decimal.

### 1.4.2 Ácido oxálico

El ácido oxálico es un sólido blanco cristalino, y entre todos los ácidos orgánicos diácidos, éste es el de estructura más sencilla, figura 6. Es un ácido fuerte ( $pK_{a1} = 1,46$ ;  $pK_{a2} = 4,40$ ), el cual forma compuestos solubles en solución acuosa con las sales de  $\text{K}^+$  y  $\text{Na}^+$ , y otras menos solubles con metales alcalinotérreos.

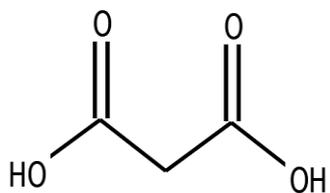
**Figura 7.** Estructura del ácido oxálico

Como consecuencia de las constantes de acidez del ácido oxálico, éste ligando forma complejos bastante estables con VO(IV) a  $pH$  fuertemente ácido para generar las especies VOL y VOL<sub>2</sub>. Para valores de  $pH$  mayores de 6 se presume la formación de especies dinucleares.<sup>27</sup>

### 1.5.6 Ácido Malónico

El ácido malónico (nombre IUPAC: ácido propanodióico) es un ácido con estructura  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ , figura 7. A la forma desprotonada del ácido malónico así como sus ésteres y sales se les conoce como malonatos. 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 a la succinato deshidrogenasa en el ciclo del ácido cítrico. 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 ( $135,6\text{ }^\circ\text{C}$ ), pierde uno de sus grupos carboxílicos, que se descomponen con desprendimiento de  $\text{CO}_2$ , este proceso se llama descarboxilación.<sup>28,29</sup>



**Figura 8.** Estructura del ácido malónico.

Las constantes de acidez utilizadas en este trabajo se basan en los valores reportados en los estudios realizados por Bricual Julio,<sup>30</sup> cuyos resultados se muestran en la **tabla 5**.

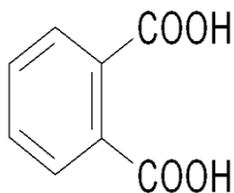
**Tabla 5.** Constantes de acidez del ácido oxálico determinadas en KCl 3,0 M a 25°C.

Reacciones	$\log \beta_{\text{poro}}(3\sigma)$
$\text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{HL}^- + \text{H}^+$	-2,83(2)
$\text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{L}^{2-} + 2\text{H}^+$	-7,58(2)
Dispersión	0,018
$pK_{a1}$	2,83(2)
$pK_{a2}$	4,75(2)

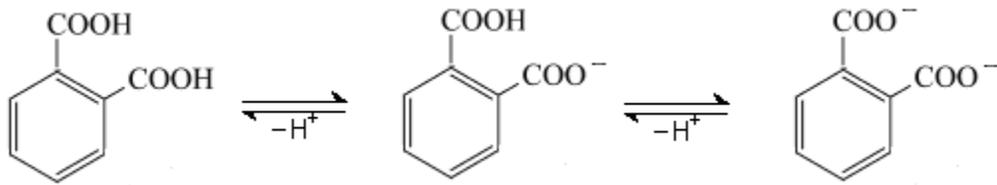
Valores entre paréntesis representan las desviaciones estándar [ $3\sigma(\log \beta)$ ] en la última cifra decimal.

### 1.4.3 Ácido ftálico

El ácido ftálico ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$ ) o ácido 1,2-bencendicarboxílico, 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, figura 8. Su nombre deriva del naftaleno del cual se generaba antiguamente por oxidación. Hoy en día la síntesis se basa en la oxidación del o-xileno. Su estructura permite que pueda actuar como un ligando bidentado con coordinación  $\text{COO}^-$ ,  $\text{COO}^-$ .<sup>31</sup>

**Figura 9.** Estructura del ácido ftálico.

En la figura 10, se muestran sus equilibrios ácido-base.



**Figura 10.** Equilibrios ácido-base del ácido 1,2- bencendicarboxílico ó ácido ftálico.<sup>31</sup>

Las constantes de acidez utilizadas en este trabajo se basan en los valores reportados en los estudios realizados por Goncalves María,<sup>31</sup> cuyos resultados se muestran en la **tabla 6**.

**Tabla 6.** Constantes de acidez del ácido ftálico determinadas en KCl 3,0 M a 25°C.

Reacciones	$\log \beta_{\text{poro}}(3\sigma)$
$\text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{HL}^- + \text{H}^+$	-2,67(2)
$\text{H}_2\text{L} \rightleftharpoons \text{L}^{2-} + 2\text{H}^+$	-7,81(2)
Dispersión	0,021
$\rho K_{a1}$	2,67(2)
$\rho K_{a2}$	5,14(2)

Valores entre paréntesis representan las desviaciones estándar [ $3\sigma(\log \beta)$ ] en la última cifra decimal.

## 2. Antecedentes bibliográficos de los diferentes sistemas a estudiar.

### 2.1 Sistema $\text{H}^+$ - $\text{V}^{\text{III}}$ -ácido picolínico(HC)

Lubes, V, estudió en el año 2005 el sistema  $\text{H}^+$ - $\text{V}^{\text{III}}$ -HC, empleando medidas de  $emf(\text{H})$ , a 25°C y en KCl 3,0 M, reportando la formación de las especies:  $[\text{VC}]^{2+}$  ( $\log \beta_{\text{pqr}}$  1,23),  $[\text{V}(\text{OH})\text{C}]^+$  ( $\log \beta_{\text{pqr}}$  -2,71),  $[\text{VC}_2]^+$  ( $\log \beta_{\text{pqr}}$  1,02),  $[\text{VC}_3]$  ( $\log \beta_{\text{pqr}}$  -0,10),  $[\text{V}_2\text{OC}_4]$  ( $\log \beta_{\text{pqr}}$  -1,26), con ácido piconílico.<sup>32</sup>

### 2.2 Sistema $\text{H}^+$ - $\text{V}^{\text{III}}$ – Ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{L}$ )

Bricual L.,<sup>29</sup> en el Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela, estudió en el año 2004, el sistema  $\text{H}^+$ - $\text{V}^{\text{III}}$ -ácido oxálico, empleando medidas de  $emf(\text{H})$ , a 25 °C y en KCl 3,0 M, reportaron la formación de las especies:  $[\text{VHL}]^{2+}$  ( $\log \beta_{\text{pqr}}$  6,84),  $[\text{VL}]^+$  ( $\log \beta_{\text{pqr}}$  5,16),  $\text{V}(\text{OH})\text{L}$  ( $\log \beta_{\text{pqr}}$  0,97),  $[\text{V}(\text{OH})_2\text{L}]^-$  ( $\log \beta_{\text{pqr}}$  -4,76),  $[\text{VL}_2]^-$  ( $\log \beta_{\text{pqr}}$  6,37),  $[\text{V}(\text{OH})\text{L}_2]^{-2}$  ( $\log \beta_{\text{pqr}}$  1,6),  $[\text{VL}_3]^{-3}$  ( $\log \beta_{\text{pqr}}$  7,23), y  $[\text{V}(\text{OH})\text{L}_3]^{-4}$  ( $\log \beta_{\text{pqr}}$  -1,15).<sup>29</sup>

### 2.3 Sistema $H^+ - V^{III} - \text{Ácido malónico (H}_2\text{L)}$

También Bricual L.,<sup>30</sup> estudio el sistema  $H^+ - V^{III} - \text{ácido malónico}$ , empleando medidas de  $emf(H)$ , a  $25^\circ\text{C}$  y en  $\text{KCl } 3,0 \text{ M}$ , reportando la formación de las especies:  $[\text{VHL}]^{2+}$  ( $\log \beta_{\text{pqr}} 6,74$ ),  $[\text{VL}]^+$  ( $\log \beta_{\text{pqr}} 5,04$ ),  $[\text{VL}_2]^-$  ( $\log \beta_{\text{pqr}} 7,11$ ),  $[\text{V(OH)L}_2]^{2-}$  ( $\log \beta_{\text{pqr}} 4,07$ ),  $[\text{V(OH)}_2\text{L}_2]^{2-}$  ( $\log \beta_{\text{pqr}} -1,05$ ),  $[\text{VL}_3]^{3-}$  ( $\log \beta_{\text{pqr}} 4,09$ ) y  $[\text{V(OH)L}_3]^{-4}$  ( $\log \beta_{\text{pqr}} 0,34$ ).<sup>30</sup>

### 2.4 Sistema $H^+ - V^{III} - \text{Ácido ftálico (H}_2\text{L)}$

Goncalves M.,<sup>31</sup> en el Centro de Equilibrios en Solución de la Universidad Central de Venezuela, estudió en el año 2004, el sistema  $H^+ - V^{III} - \text{ácido ftálico}$ , empleando medidas de  $emf(H)$ , a  $25^\circ\text{C}$  y en  $\text{KCl } 3,0 \text{ M}$ , reportando la formación de las especies:  $[\text{VHL}]^{2+}$  ( $\log \beta_{\text{pqr}} 7,84$ ),  $[\text{VL}]^+$  ( $\log \beta_{\text{pqr}} 4,09$ ),  $[\text{VL}_2]^-$  ( $\log \beta_{\text{pqr}} 8,04$ ),  $\text{V(OH)L}$  ( $\log \beta_{\text{pqr}} 1,55$ ),  $\text{VHL}_2$  ( $\log \beta_{\text{pqr}} 8,5$ ),  $[\text{V(OH)L}_2]^{2-}$  ( $\log \beta_{\text{pqr}} 4,2$ ),  $[\text{V(OH)}_2\text{L}_2]^{2-}$  ( $\log \beta_{\text{pqr}} 0,8$ ),  $[\text{VL}_3]^{3-}$  ( $\log \beta_{\text{pqr}} 4,88$ ).<sup>31</sup>

### **3. FUNDAMENTO TEÓRICO**

### 3.1. Ley de acción de masas

La Ley de acción de masas permite hacer cálculos y predicciones sobre el equilibrio químico de una reacción; es decir, establece que para una reacción reversible en equilibrio, en condiciones de presión y temperatura determinadas, una relación determinada de concentraciones de reactivos y productos adquieren un valor constante. Así, el efecto de la concentración puede explicarse como sigue: si en un sistema en equilibrio se aumenta la concentración de un reactivo A por ejemplo, la reacción deberá desplazarse hacia la derecha en el sentido de formación de los productos para que el cociente representado por K se mantenga constante.

Esta ley fue descubierta por Cato Guldberg y Peter Waage, químicos noruegos, que basándose en el principio de Le Chatelier, ofrecieron una descripción cuantitativa del equilibrio de una reacción y la expresaron en forma de ley; por esto la ley de acción de masas es conocida también como Ley de Gulberg y Waage, y dado que en su enunciado original los autores hicieron alusión a conceptos como *fuerzas de acción y masas activas* fue que se le asignó el nombre de Ley de acción de masas (LAM). Aunque el descubrimiento de esta ley fue el resultado de análisis de datos experimentales, algunos años más tarde pudo ser explicada teóricamente a partir de las leyes de la termodinámica.<sup>32</sup>

Cuando interactúan varios analitos como un ácido, un metal y un ligando, cuyas concentraciones son H, B y L respectivamente, para formar uno o varios complejos de forma  $H_pB_qL_r$ , (brevemente (p, q, r)), según la reacción de equilibrio [2], en disolución acuosa se cumple la ley de acción de masas.<sup>33</sup>



$$C_{pqr} = \Phi_{pqr}^{-1} \beta_{pqr} h^p b^q l^r \quad [3]$$

donde:

h, b, l son las concentraciones en el equilibrio del ácido, metal y ligando

p, q, r los coeficientes estequiométricos del ácido, metal y ligando

$c_{pqr}$  la concentración en el equilibrio de un complejo (p,q,r)

$\beta_{pqr}$  la constante de formación del complejo  $H_pB_qL_r$ .

$\Phi_{pqr}$  producto de los coeficientes de actividad

De esta manera, podemos cuantificar la interacción entre todos los reactantes involucrados en una reacción en equilibrio.

### 3.2 Escala de actividades y constantes de estabilidad

Experimentalmente se ha determinado que cuando se trabajan con disoluciones concentradas de una sal inerte como el KCl, NaCl, NaClO<sub>4</sub> entre otras, los coeficientes de actividad de los reactivos y complejos de estas sales permanecerán siempre constantes, si sus concentraciones se mantienen en un nivel inferior al 20 % de la concentración de sus respectivos iones en el medio iónico. Por esta razón, el uso de concentraciones en lugar de actividades en expresiones termodinámicas, es más favorable puesto que las ecuaciones son más sencillas y permiten describir el comportamiento de los equilibrios de formación de complejos, usando el método del *medio iónico*.

De esta manera, se pueden definir nuevas escalas denominadas *escalas de actividad del medio iónico*, de forma muy similar a la *escala de actividad del agua* como disolvente, donde se suponen que los coeficientes de actividad permanecen constantes y por definición se igualan a la unidad, siempre y cuando la composición de la solución se asemeje a la del medio iónico. En estas condiciones podemos decir que el producto de los coeficientes de actividad serán iguales a la unidad, es decir que la dentro de la ley de acción de masas quedaría:  $\Phi_{pqr} = 1$ .

Las reacciones que forman los complejos metálicos, generalmente, ocurren en etapas sucesivas, y cada una posee una constante de equilibrio  $K_i$ . Las constantes de equilibrio sucesivas  $K_i$  son denominadas constantes de estabilidad,  $\beta_{pqr}$ , es decir, que

entre más alto sea su valor, mayor será la concentración del complejo al alcanzar el estado de equilibrio.<sup>33</sup>

Termodinámicamente, la constante de equilibrio de una reacción es una medida de la cantidad de calor liberado y de la variación de entropía que tuvo lugar durante la misma. Cuanto mayor sea la cantidad de calor que se libera, mayor será la estabilidad de los productos de reacción. Mientras mayor sea el desorden de los productos en relación con los reactivos, mayor será el aumento de entropía que acompaña a la reacción así como la estabilidad de los productos. Los cambios de energía pueden relacionarse con la constante de estabilidad mediante la ecuación [4].

$$\Delta G_{pqr} = -R T \ln \beta_{pqr} \quad [4]$$

Si ahora se toma 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, es posible calcular los cambios de entropía, [5].

$$\Delta S = \frac{(\Delta H_{pqr} - \Delta G_{pqr})}{T} \quad [5]$$

La influencia de la entropía en la estabilidad de un complejo también puede explicarse considerando que si un proceso determina un aumento del número de partículas independientes, este irá asociado a un aumento de entropía, es decir, mayor número de partículas independientes implica mayor desorden en el sistema. Dado que ligandos *tri*, *tetra* y *poli* dentados, en general, pueden remplazar tres, cuatro o más moléculas de agua respectivamente, para formar complejos aún más estables, un agente quelatante formará complejos con iones metálicos más estables que un ligando análogo no quelatante.<sup>33</sup>

La estabilidad de muchos complejos se puede explicar mediante un simple modelo electrostático, lo cual permite predecir el calor de reacción producido durante la formación de un complejo.

La actividad de una sustancia en una disolución es una medida de la tendencia de la sustancia a escapar de la disolución a otras disoluciones con menor actividad. La actividad,  $a$ , está relacionada con la concentración,  $C$ , mediante el coeficiente de actividad,  $a = \gamma C$  donde  $\gamma$  es el coeficiente de actividad.

El coeficiente de actividad es una medida del grado de divergencia del comportamiento de la sustancia con respecto al ideal; este coeficiente depende del radio y la carga del ion, la temperatura de la disolución y la concentración del electrólito.

El coeficiente de actividad aunque varíe con la concentración, siempre tiende a 1 cuando la concentración tiende a cero que es cuando la disolución está infinitamente diluida. En este caso la concentración y la actividad se hacen idénticas y los coeficientes de actividad varían de la unidad debida principalmente a las diferentes fuerzas intermoleculares que experimentan en la disolución con respecto al estado de referencia, por lo tanto cuando en la reacción intervienen especies cargadas, la discrepancia será mayor.

**4. OBJETIVOS**

### **Objetivo General**

Determinar por medio de medidas de  $emf(H)$ , las constantes de formación de los complejos ternarios de  $V^{III}$  y ácido picolínico con los ácidos oxálico, malónico y ftálico (KCl 3,0M, 25°C).

### **Objetivos Específicos**

- Determinar mediante medidas potenciométricas, a 25°C y medio iónico de KCl 3,0 M, las constantes de formación de los complejos ternarios del sistema  $H^+$ - $V^{III}$ -ácido picolínico con el ligando ácido oxálico.
- Determinar mediante medidas potenciométricas, a 25°C y medio iónico de KCl 3,0 M, las constantes de formación de los complejos ternarios del sistema  $H^+$ - $V^{III}$ -ácido picolínico y el ligando ácido malónico.
- Determinar mediante medidas potenciométricas, a 25°C y medio iónico de KCl 3,0 M, las constantes de formación de los complejos ternarios del sistema  $H^+$ - $V^{III}$ -ácido picolínico con el ligando ácido ftálico.

## **5. Metodología Experimental**

### 5.1 Reactivos

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

### 5.2 Disoluciones

**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,  $H_0$  M en  $H^+$ , igualmente por pesada de KCl y luego agregando la ampolla de HCl, se aforó en atmósfera de  $N_2$  y se normalizó vs  $KHCO_3$  recristalizado y seco.

**OH** = disolución de K (OH,Cl) 3,0 M,  $A_0$  M en  $OH^-$ , igualmente por pesada de KCl y después agregando la ampolla de KOH, se aforó en atmósfera de  $N_2$  y se normalizó en medio ácido frente a ftalato ácido de potasio.

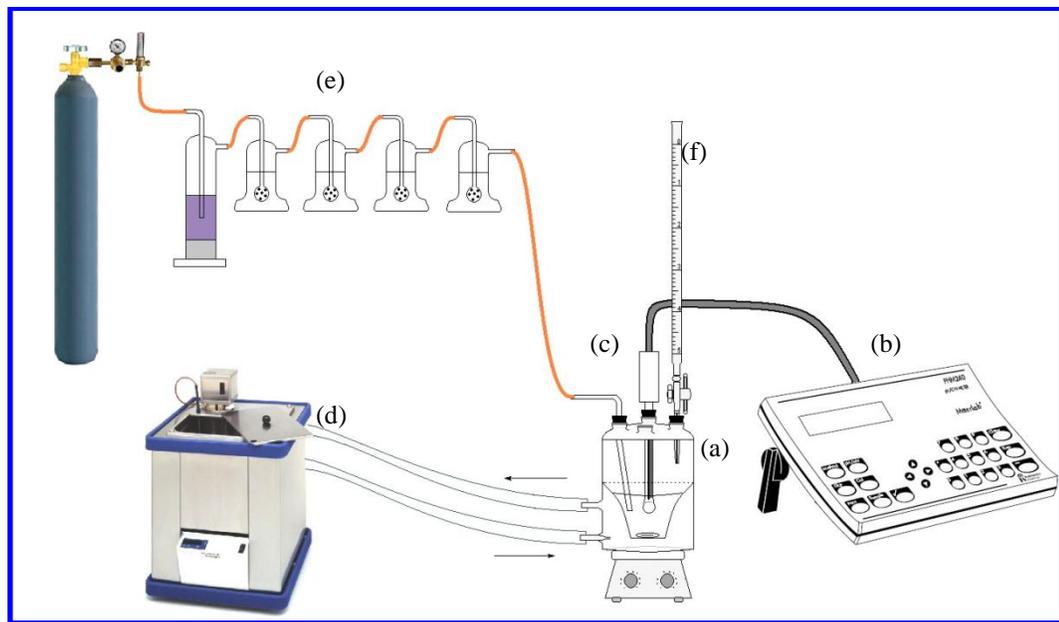
**V<sup>III</sup>** = disolución de  $V^{III}$  se preparó por pesada de la sal  $VCl_3$

Para el caso de los ligandos, se preparará disoluciones madres de cada uno de ellos en KCl 3,0 M con una concentración alrededor de 60 mM.

### 5.3 Instrumentos de medida

- Vaso de reacción (100 mL) Metrohm EA 876-20.
- *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.
- Reactor Metrohm con tapa ajustable de 5 bocas y chaqueta termostatizable

El vaso de reacción de paredes dobles es de vidrio pyrex de unos 100mL y es termostatizado a 25 °C. En la siguiente figura 10 podemos apreciar el sistema de medidas de  $emf(H)$ .



**Figura 11.** Esquema del sistema de medidas de  $emf(H)$ .

- (a) vaso de reacción de 100 mL Metrohm EA 876-20,  
 (b) *pH*-metro, (c) pila [6], (d) termostato de agua,  
 (e) frascos lavadores, paso de gas N<sub>2</sub>, (f) bureta

La medida de  $emf(H)$  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 determinará mediante la pila [6], 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 [6] por medio de la siguiente ecuación:

$$E = E_0 + J h + 59,16 \log h \quad [7]$$

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>34</sup>

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

Y si el  $pH < 7$ , se igualan las concentraciones ( $h = H$ ) y la ecuación [7] se transforma en la siguiente ecuación [9].

$$E - 59,16 \log H = E_0 + J H \quad [9]$$

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 [6] cuando se alcanza el punto de equivalencia.<sup>35</sup>

#### 5.4 Procedimiento de medida

Las medidas de  $emf(H)$  se realizaron 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 y 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 (1) °C.

Los experimentos realizados constan de dos etapas:

**Etapas 1:** determinación de las constantes de acidez de los ligandos, consistió en una titulación ácido – base que permitirá determinar los parámetros de la ecuación [7], 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.

**Etapas 2 (sistema  $H^+$ -ligando):** se añadió una cantidad pesada de ligando y se valoró la disolución resultante con adiciones sucesivas de las disoluciones **(H)** u **(OH)**, según sea el caso y se determinó las constantes de acidez y de los sistemas bajo estudio.

**Etapas 2 (sistema  $H^+$ - $V^{III}$ -picolínico-ligando):** Para la etapa 2 se añadió en el reactor una alícuota del ligando, una alícuota de 5 mL de  $V^{III}$ , una alícuota del ácido picolínico y una alícuota del ligando  $H_2L$  respectivamente, 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 picolínico: ligando:  $R = 1:1:1, 1:1;2$  y  $1,2,1$ .

## 5.5 Análisis de los datos

Los datos experimentales  $[\mathbf{H}, \mathbf{B}, \mathbf{C}, \mathbf{L}, E_o, J, (v, E)_{np}]_{ns}$  donde  $ns = n^o$  de experimentos, y  $np = n^o$  de puntos en cada experimento, se trataron utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP.

Para la etapa 1, los valores de  $E_o$  y  $J$  de la pila [6] se obtuvieron por minimización de la siguiente función:

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

Para la etapa 2, los datos de forma similar al caso anterior, se analizaron mediante el programa LETAGROP, minimizando las funciones [11] y [12] donde,  $Z_C (= (h - \mathbf{H}) / \mathbf{C})$  ó  $Z_B (= (h - \mathbf{H}) / \mathbf{B})$  son el número medio de moles de protones disociados por mol ligando y de metal.

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

$$U_3 = \sum (Z_B - Z_B^*)^2 \quad [12]$$

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

La suma de mínimos [11], se puede considerar una función [13] de las constantes de estabilidad  $\beta_{pqrs}$  y de los posibles errores sistemáticos que pueden cometerse en la determinación de los parámetros de  $E_o$  y  $J$ , o bien en las concentraciones totales  $\mathbf{H}, \mathbf{B}, \mathbf{L}$  y  $\mathbf{C}$  de cada uno de los reactivos involucrados:

$$U = U [ (\beta_{pqrs})_{nk}, (ks)_{nks} ] \quad [13]$$

Si se varía sistemáticamente la combinación de  $nk$  especies y  $nks$  errores, se podría encontrar el modelo  $(p, q, r, s, \beta_{pqrs})_{nk}$  que en el último término, pueda incluir todas las especies posibles, hasta alcanzar un mínimo para [13] o bien, para la desviación típica o estándar [14], siendo  $n$  el número de puntos experimentales.

$$\sigma(Z) = \sqrt{\frac{U}{n - nk}} \quad [14]$$

## 5.6 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.

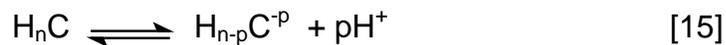
Se prepararon soluciones a diferentes  $pH$  de manera de simular la titulación potenciométrica, esto se hizo colocando una concentración analítica de metal y una concentración analítica de ligando correspondiente a la relación en estudio. Las soluciones se prepararon en balones de 25 mL.

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 Experimentales**

## 6.1 Constantes de acidez de los ligandos

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



Donde:

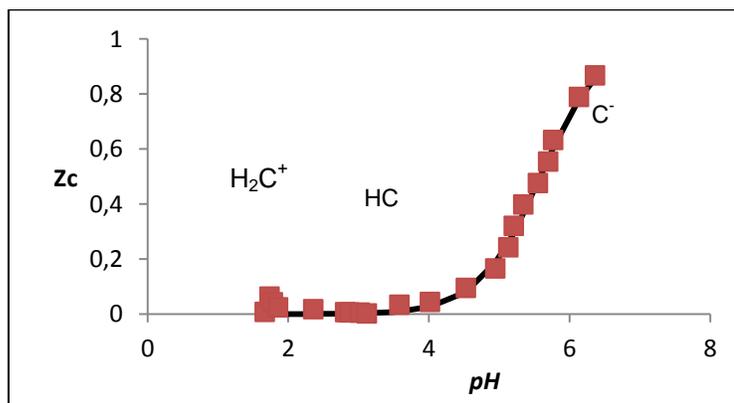
p: número de protones disociados

$H_nL$ : forma abreviada del ligando y nivel de referencia

El valor de “n” dependerá de la cantidad de protones que pueden disociarse. En este caso,  $n = 1$  para el ácido picolínico,  $n=2$  para el ácido oxálico malónico y ftálico.

### 6.1.1 Sistema $H^+$ - ácido picolínico- (HC)

Los datos del sistema  $H^+$ -ácido picolínico (HC) fueron analizados empleando el programa computacional LETAGROP, minimizando la función  $Z_C$ , [11]. En la **figura 12** se observan los resultados obtenidos, en términos de la función  $Z_C$  vs  $pH$ , 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 7**, y los puntos son los valores experimentales.



**Figura 12.** Gráfico de  $Z_C(pH)$  del sistema  $H^+$ - HC (ácido picolínico) en KCl 3,0 M a 25 ° C.

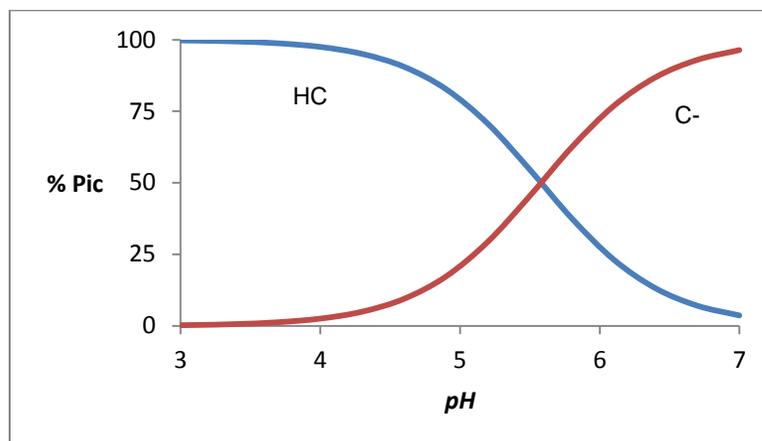
De la gráfica anterior se observa un buen ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales. Se observa que la especie protonada  $H_2C^+$  puede perder dos protones sucesivos para convertirse en la especie neutra HC y el ion  $C^-$  respectivamente.

**Tabla 7.** Constantes de acidez del sistema  $H^+$ - (HC) ácido picolínico en términos de  $pK_a$  en KCl 3,0 M a 25 ° C.

Reacción	$\log \beta_{p0r0}(3\sigma)$	$pK_a(3\sigma)$
$HC + H^+ \rightleftharpoons H_2C^+$	No Determinado	No determinado
$HC \rightleftharpoons C^- + H^+$	-5,58(6)	5,58(6)
Dispersion ( $\sigma$ )	0,038	

El primer valor del  $pK_a$ , corresponde a la desprotonación del grupo carboxílico perteneciente a la especie  $H_2C^+$ ; podemos observar en la tabla 4 que este valor no pudo ser determinado debido a que en este intervalo de pH existen muchos errores experimentales, el segundo valor de  $pK_a$  corresponde a la desprotonación de la piridina para formar el ion  $C^-$ .

A partir del valor de las constantes dadas en la **tabla 7** se procedió a construir el diagrama de distribución de especies de este sistema, **figura 13**, donde la intersección de las curvas corresponde al segundo valor del  $pK_a$ .



**Figura 13.** Diagrama de distribución de especies del sistema H<sup>+</sup> - (HC) ácido picolínico en KCl 3,0M a 25°C.

Se puede observar que la especie neutra, HC es predominante en el intervalo  $1 \leq pH \leq 5,5$  y el ión C<sup>-</sup> a  $pH \geq 5,6$ .

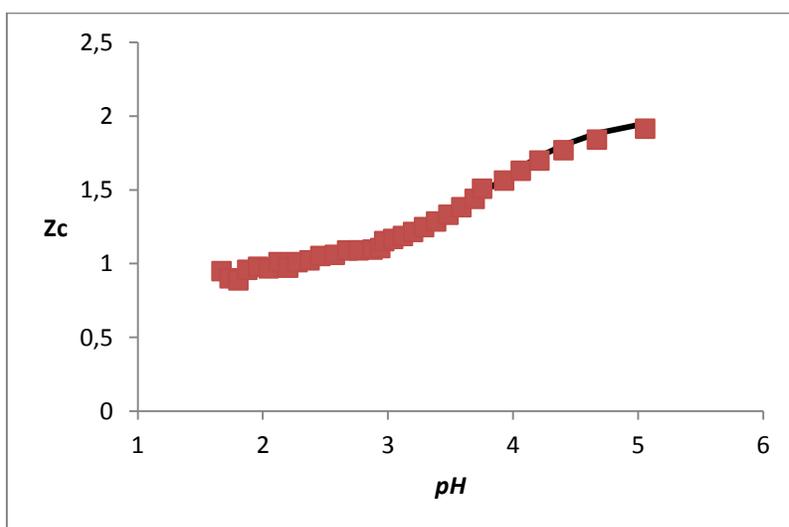
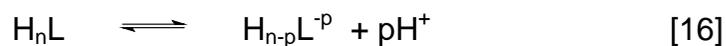
En la **tabla 8**, se muestran a modo comparativo, los valores de  $pK_a$  obtenidos en este trabajo y los reportados en la bibliografía por Vito L.<sup>9</sup> Se observa que el segundo valor de  $pK_a$  es aproximadamente igual al valor reportado en este trabajo.

**Tabla 8.** Tabla comparativa de los valores de  $pK_a$ , reportados en la bibliografía para el ácido picolínico (HC) en KCl 3,0 M a 25°C con los obtenidos en este trabajo.

Equilibrio	$pK_a$	$pK_a$
$H_2C^+ \rightleftharpoons HC + H^+$	1,26(5)	No determinado
$HC \rightleftharpoons C^- + H^+$	5,62(2)	5,58(6)
Dispersión	0,015	0,038
Referencia	9	Este trabajo

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

Al igual que en el caso anterior, en la **figura 14** se puede observar los resultados obtenidos en términos de  $Z_c(pH)$  empleando el nivel de reacción [16]. Esta curva de trazo continuo se construyó a partir de los datos de la **tabla 9**.



**Figura 14.** Gráfico de  $Z_c(pH)$  del sistema  $H^+$  -  $H_2L$  (ácido oxálico) en KCl 3,0 M a 25 °C.

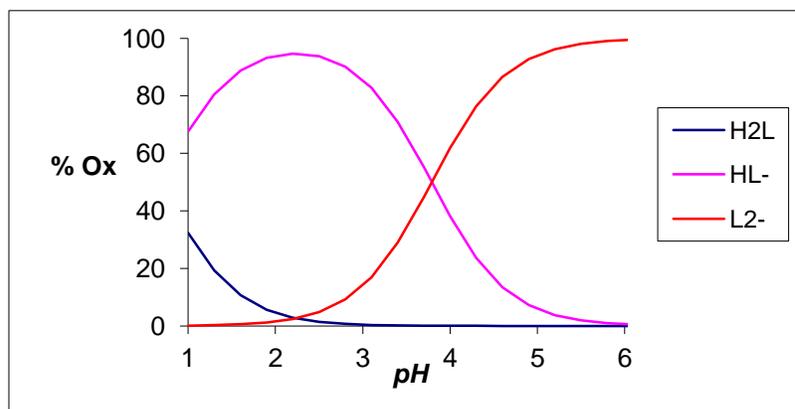
De la gráfica anterior se observa un buen ajuste del modelo propuesto, se observa que solo hay una inflexión importante, esto es debido a la diferencia entre los valores de  $pK_a$ .

**Tabla 9.** 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.

Reacción	$\log \beta_{pqrs}(3\sigma)$	$pK_a(3\sigma)$
$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	-0,68(3)	0,68(3)
$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	-4,47(3)	3,79(6)
Dispersion ( $\sigma$ )	0,023	

Se observa que el bajo valor de  $\sigma(Z_C)$  muestra el buen ajuste de los datos experimentales con el modelo propuesto.

A partir de los valores de las constantes de acidez dadas en la **tabla 9**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema.



**Figura 15.** Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema  $H^+ - H_2L$  (ácido oxálico) en KCl 3,0 M a 25 ° C.

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

en la intersección de las curvas de  $L^-$  y  $HL^-$  y corresponde a la desprotonación de la especie  $HL^-$  (intervalo  $2,2 \leq pH \leq 3,7$ ) para convertirse en la especie  $L^{2-}$  respectivamente.

A modo comparativo la **tabla 10** 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 10.** 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.

Equilibrio	$pK_a$	$pK_a$
$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	1,31 (2)	0,68(3)
$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	3,78 (2)	3,79(6)
Dispersión	0,016	0,023
Referencia	30	Este trabajo

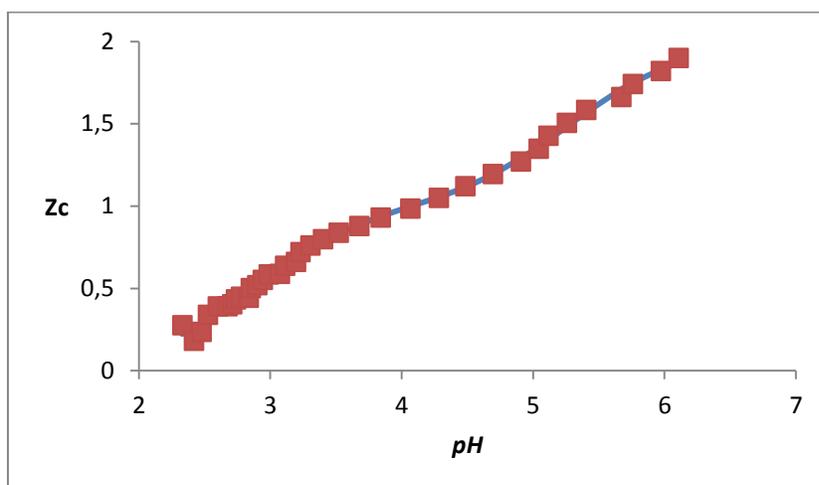
Se observa poca diferencia en el primer valor de  $pK_a$ , las diferencias pueden ser atribuidas a errores experimentales y gran similitud en el segundo valor de  $pK_a$ .

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

Similarmente a los sistemas anteriores, los datos fueron analizados empleando el programa de mínimos cuadrados LETAGROP.

En la **tabla 11**, se muestran las constantes de acidez en términos de  $\log \beta_{pqrs}$  y  $pK_a$ , para este sistema.

La **figura 16**, muestra los valores de la función  $Z_c(pH)$ . La curva de trazo continuo fue construida suponiendo el modelo de especies dados en la **tabla 11** y los puntos representan los datos experimentales, se observa un buen ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales.



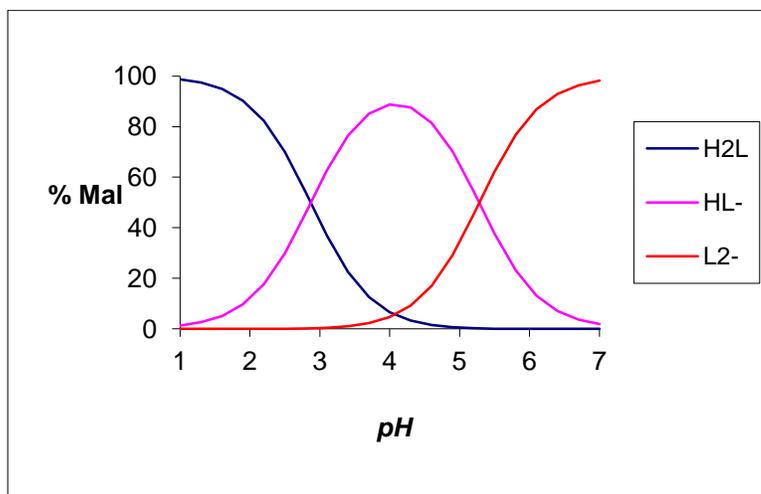
**Figura 16.** Gráfico de  $Z_c(pH)$  del sistema  $H^+ - H_2L$  (ácido malónico) KCl 3,0 M a 25 °C.

**Tabla 11.** 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.

Reacción	$\log \beta_{p00s}(3\sigma)$	$pK_a(3\sigma)$
$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	-2,87(3)	2,87(3)
$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	-8,15(5)	5,28(8)
Dispersion ( $\sigma$ )	0,026	

Se observa que el bajo valor de  $\sigma(Z_C)$  muestra el buen ajuste de los datos experimentales con el modelo propuesto.

A partir de los valores de las constantes de acidez dadas en la **tabla 11**, fue construido el correspondiente diagrama de distribución de especies de este sistema.



**Figura 17.** Diagrama de distribución de especies del sistema 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. El primer valor de  $pK_a$  corresponde a la desprotonación del primer grupo carboxílico para convertirse en la especie  $HL^-$  en el intervalo  $0 \leq pH \leq 2,9$  (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  $L^-$  y  $H_2L$  corresponde a la desprotonación de la especie  $HL^-$  (intervalo  $2,9 \leq pH \leq 5,3$ ) para generar en la especie  $L^{2-}$  respectivamente.

A modo comparativo en la **tabla 12** se observan los valores de  $pK_a$  del ácido malónico reportados en la bibliografía y los valores obtenidos en este trabajo.

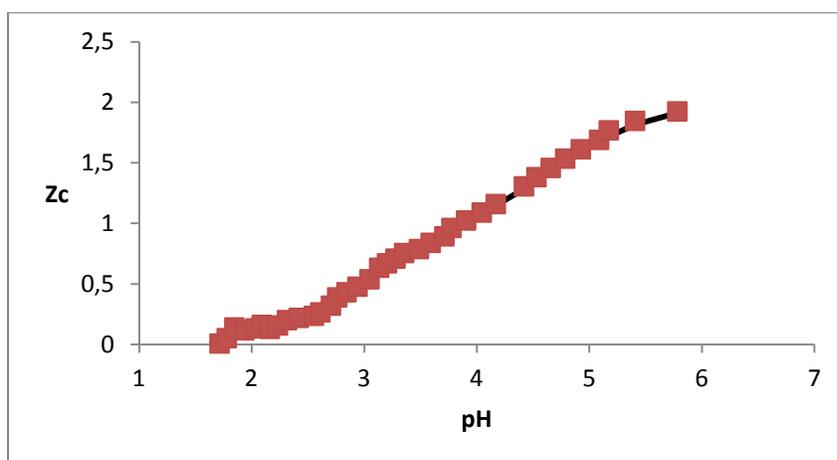
**Tabla 12.** Tabla comparativa de los valores de  $pK_a$ , reportados en la bibliografía para el ácido malónico ( $H_2L$ ), en KCl 3,0 M a 25°C con los obtenidos en este trabajo.

Equilibrio	$pK_a$	$pK_a$
$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	2,57 (2)	2,87(3)
$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	4,96 (2)	5,28(8)
Dispersión	0,018	0,026
Referencia	30	Este trabajo

Se observa gran similitud en el primer valor de  $pK_a$  y poca diferencia en el segundo valor de  $pK_a$ , las diferencias pueden ser atribuidas a errores experimentales.

#### 6.1.4 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 18** y la **tabla 13**.



**Figura 18.** Gráfico de  $Z_c(pH)$  del sistema  $H^+$  -  $H_2L$  (ácido ftálico) en KCl 3,0 M a 25 °C.

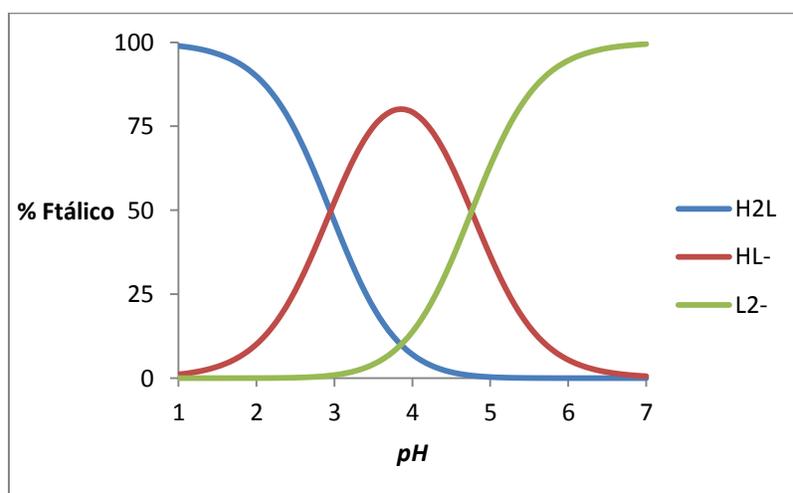
Del gráfico anterior se observa un buen ajuste del modelo propuesto, **tabla 12**, con los datos (puntos sobre la curva). Se observa una inflexión producto de la desprotonación del grupo carboxílico.

**Tabla 13.** 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.

Reacción	$\log \beta_{pqrs}(3\sigma)$	$pK_a(3\sigma)$
$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	-2,95(3)	2,95(3)
$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	-7,71(4)	4,76(7)
Dispersion ( $\sigma$ )	0,021	

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 19**.



**Figura 19.** 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  $HL^-$  predomina en el intervalo  $2,9 \leq pH \leq 4,7$  y la especie  $L^{2-}$  es muy abundante a  $pH$  mayores a 3. La intersección de las curvas representa los valores de  $pK_a$ , dados en la **tabla 13**.

A modo comparativo la **tabla 14** 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 14.** 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.

Equilibrio	$pK_a$	$pK_a$
$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	2,83	2,95(3)
$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	4,97	4,76(7)
Dispersión	0,019	0,021
Referencia	31	Este trabajo

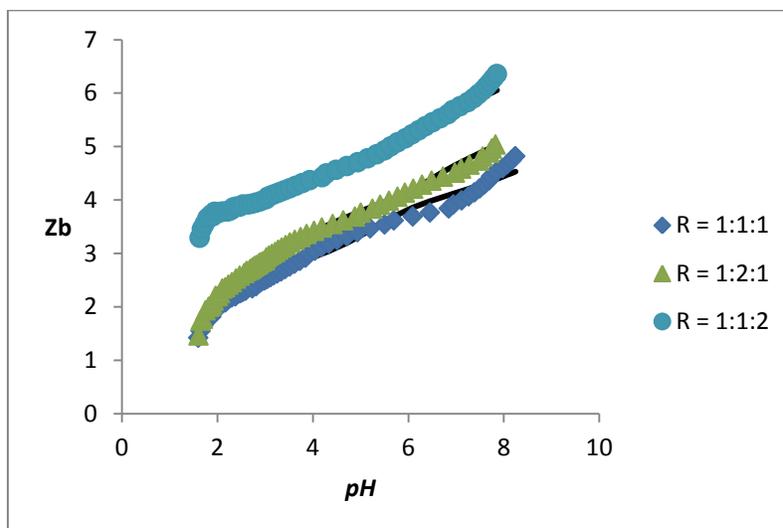
Se observa poca diferencia en los valores de  $pK_a$ , atribuido probablemente a errores experimentales.

## 6.2 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 picolínico y los distintos ligandos, se emplearon distintas relaciones  $V^{III}$  – ácido picolínico – 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  $Z_B(pH)$  empleando el programa computacional de mínimos cuadrados LETAGROP.

### 6.2.1 Sistema $H^+$ - $V^{III}$ – ácido picolínico (HC) – ácido oxálico ( $H_2L$ )

Para el caso del sistema  $H^+$ - $V^{III}$ -HC- $H_2L$  (ácido oxálico), los experimentos se realizaron en el intervalo  $1 \leq pH \leq 7$ , debido a la inestabilidad de los potenciales a  $pH > 7$ . En la **figura 20** se muestran los datos de  $Z_B(pH)$  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 15**, para cada relación se observa un buen ajuste del modelo propuesto.

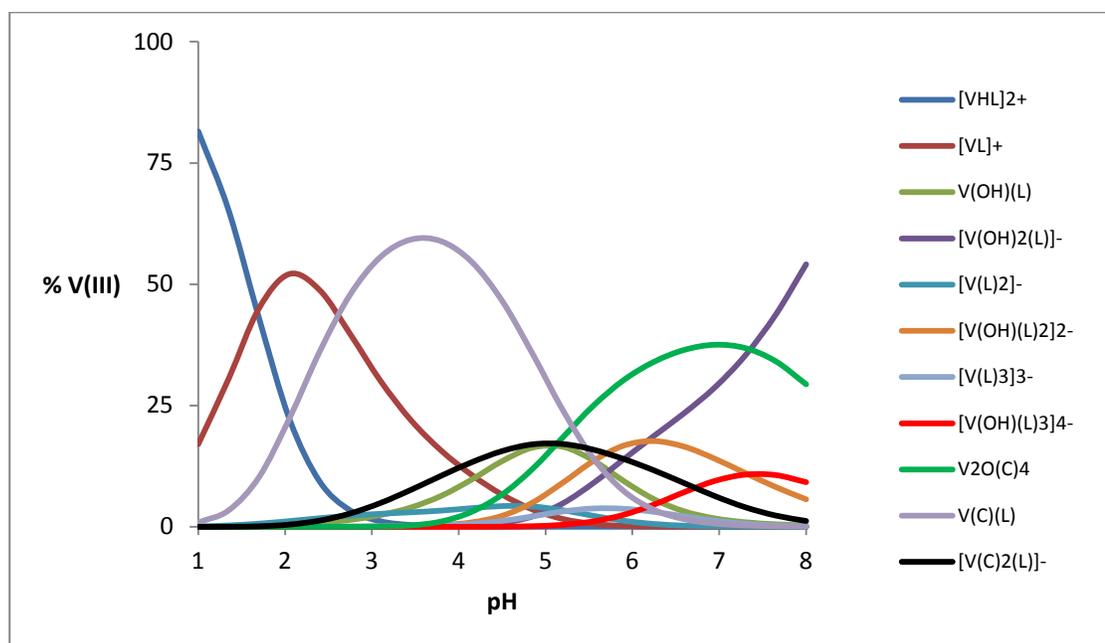


**Figura 20.** Gráfico de  $Z_B(pH)$  del sistema ternario  $H^+-V^{III}-HC-H_2L$  ( $HC = \text{ácido picolínico}$  y  $H_2L = \text{ácido oxálico}$ ) en  $KCl$   $3,0$  M a  $25$  °C.

**Tabla 15.** Constantes de formación en términos de  $\log \beta_{pqrs}$ , del sistema ternario  $H^+-V^{III}-HC-H_2L$  ( $HC = \text{ácido picolínico}$  y  $H_2L = \text{ácido oxálico}$ ) en  $KCl$   $3,0$  M a  $25$  °C.

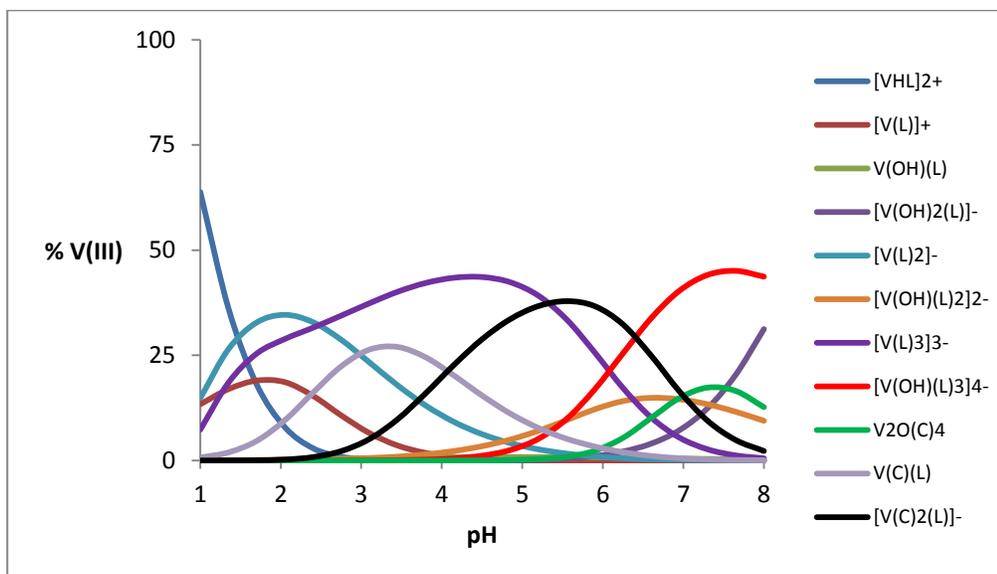
Reacción	$\log \beta_{pqrs}(3\sigma)$
$V^{3+} + HC + H_2L \rightleftharpoons VCL + 3H^+$	5,39(7)
$V^{3+} + 2HC + H_2L \rightleftharpoons [VC_2L]^- + 4H^+$	4,3(1)
Dispersión ( $\sigma$ )	0,089

En la tabla **15** 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:



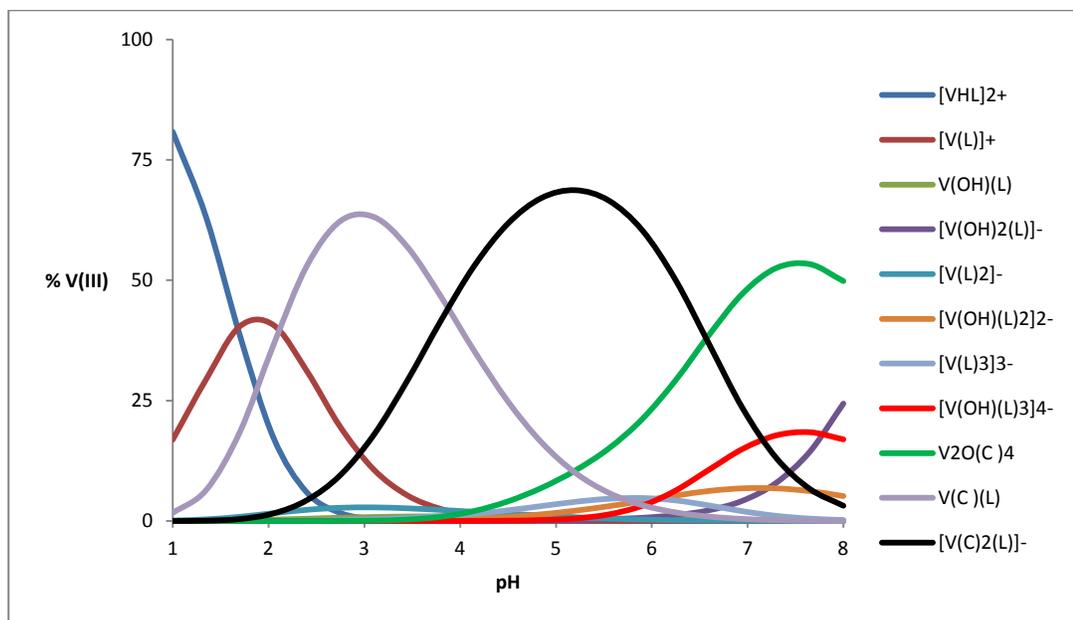
**Figura 21.** Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema  $H^+ - V^{III}-HC-H_2L$  (ácido oxálico) en KCl 3,0 M a 25 °C, para  $R = 1:1:1$ .

De la gráfica anterior, para la relación  $R = 1:1:1$ , se observa que el complejo ternario más abundante es  $VCL$  que predomina en un amplio intervalo de  $pH$  ( $1 \leq pH \leq 7$ ), mientras que el complejo  $[VC_2L]^-$  se encuentra en poca proporción. En la zona ácida predomina el complejo binario  $[VL]^{2-}$  entre un intervalo ( $1 \leq pH \leq 4$ ). De los hidroxocomplejos, el más abundante es el  $V(OH)L$  ( $2,5 \leq pH \leq 6,5$ ). En el intervalo de  $pH$  4-7 existe aproximadamente un 40% de la formación del complejo dímérico  $V_2OC_4$ .



**Figura 22.** Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema  $H^+ - V^{III} - HC_2O_4^-$  (ácido oxálico) en  $KCl$   $3,0 M$  a  $25^\circ C$ , para  $R = 1:1:2$ .

Al aumentar la concentración de ácido oxálico, es decir pasar a la relación  $R = 1:1:2$ , podemos observar como aumenta las proporciones de los complejos  $[VL_3]^{3-}$ ,  $[VC_2L]^-$ ,  $[VL_2]^-$ , de manera similar se hacen más significativamente abundantes los hidroxocomplejos en amplio intervalo de  $pH$  y disminuye el porcentaje de formación de la especie correspondiente al dímero.

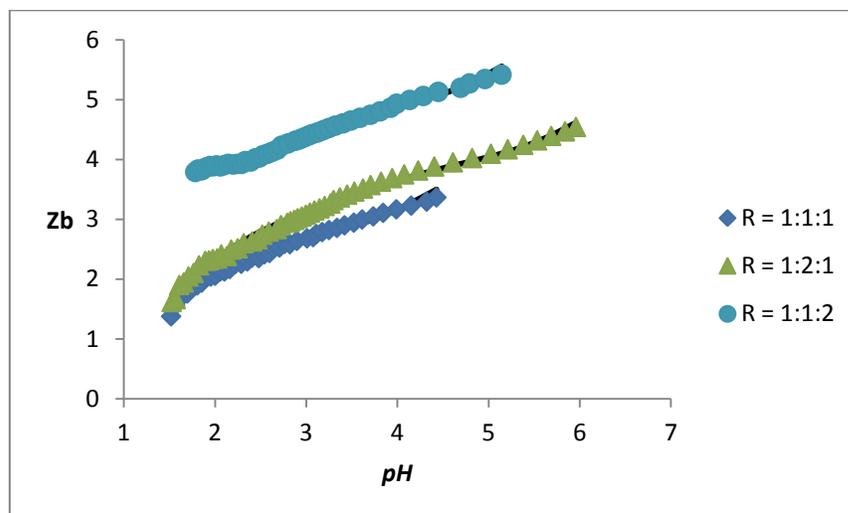


**Figura 23.** Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema  $H^+ - V^{III} - HC - H_2L$  (ácido oxálico) en  $KCl$  3,0 M a  $25\text{ }^\circ C$ , para  $R = 1:2:1$ .

Finalmente, cuando se duplica la cantidad de HC (ácido picolínico), es decir, mantener la relación  $R = 1:2:1$ , aumenta la proporción de los complejos ternarios  $[VC_2L]$ ,  $VCL$  y binarios  $[VL]^+$ , disminuyendo así la formación de los hidroxocomplejos.

### 6.2.2 Sistema $H^+ - V^{III} - \text{ácido picolínico (HC)} - \text{ácido malónico (H}_2L)$

Los datos del sistema ternario  $H^+ - V^{III} - HC - H_2L$  (ácido malónico) fueron analizados empleando el programa LETAGROP. Los experimentos se realizaron en el intervalo  $1 \leq pH \leq 7$ , debido a la formación de un precipitado insoluble. El modelo de especies que mejor ajusto a los datos experimentales fue el  $VCL$  y  $[VC_2L]$ . En la **figura 24** se muestran los datos de  $Z_B(pH)$  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 15**.

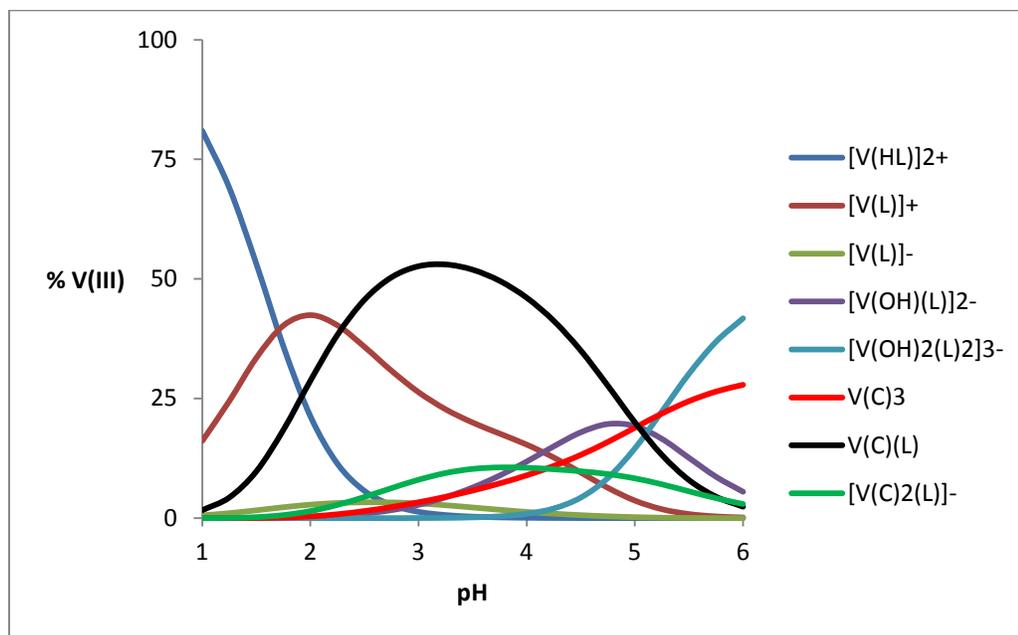


**Figura 24.** Gráfico de  $Z_B(pH)$  del sistema ternario  $H^+-V^{III}-HC-H_2L$  (ácido malónico) en KCl 3,0 M a 25 °C.

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

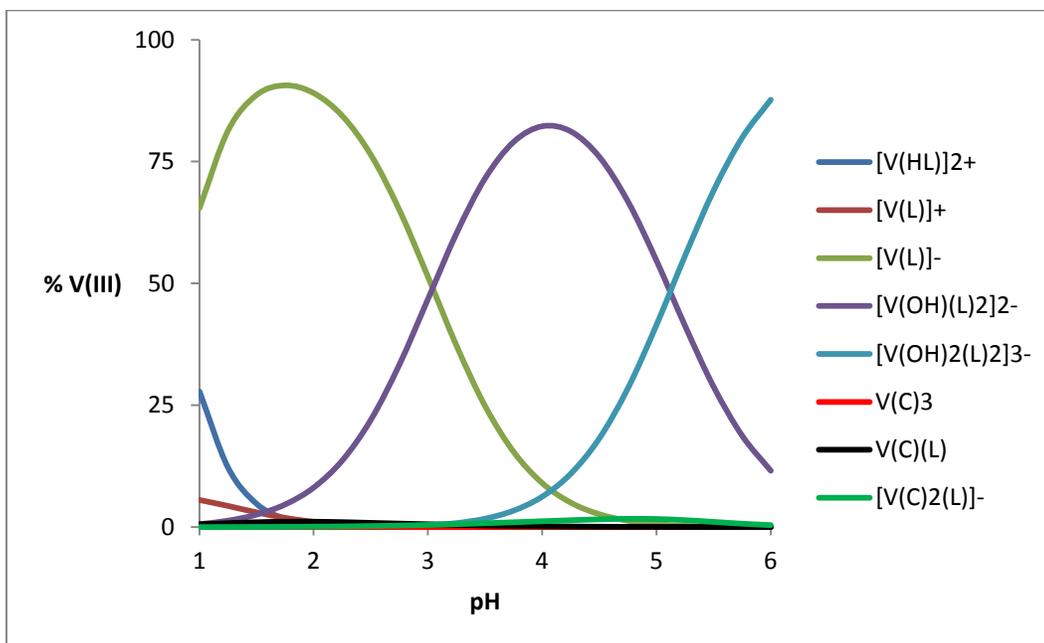
Reacción	$\log \beta_{pqrs}(3\sigma)$
$V^{3+} + HC + H_2L \rightleftharpoons VCL + 3H^+$	5,58(5)
$V^{3+} + 2HC + H_2L \rightleftharpoons [VC_2L]^- + 4H^+$	5,00(8)
Dispersión ( $\sigma$ )	0,063

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.



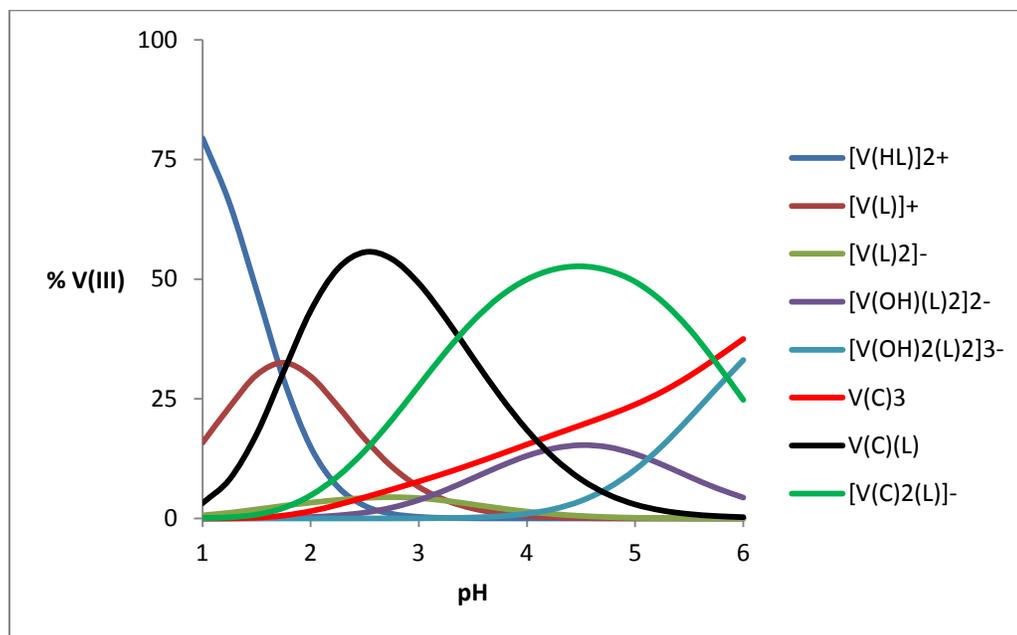
**Figura 25.** Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema  $H^{+}$ - $V^{III}$ - $HC$ - $H_2L$  (ácido malónico) en  $KCl$  3,0 M a  $25^{\circ}C$ , para  $R = 1:1:1$ .

De la figura anterior se observa que la especie  $VCL$  es la predominante prácticamente en todo el intervalo de  $pH$  empleado para el estudio de este sistema ternario. El complejo binario  $[VL]^{+}$ , también es abundante en todo el intervalo de  $pH$  empleado y los hidroxocomplejos no se encuentran en gran proporción, al menos en esta relación  $R = 1:1:1$ .



**Figura 26.** Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema  $H^+ - V^{III} - HC - H_2L$  (ácido malónico) en  $KCl$  3,0 M a  $25^\circ C$ , para  $R = 1:1:2$ .

Al aumentar la relación  $R=1:1:2$ , es decir, la cantidad de ácido oxálico en el sistema se observa como disminuye en su totalidad la formación de los complejos ternarios  $VCL$  y  $[VC_2L]^-$ . Las especies predominantes son el complejo binario  $[VL_2]^-$  en un intervalo de  $pH$  1-4 y el hidroxocomplejo  $[V(OH)L_2]^{2-}$  en todo el intervalo de  $pH$ , el resto de las especies presentes son minoritarias.



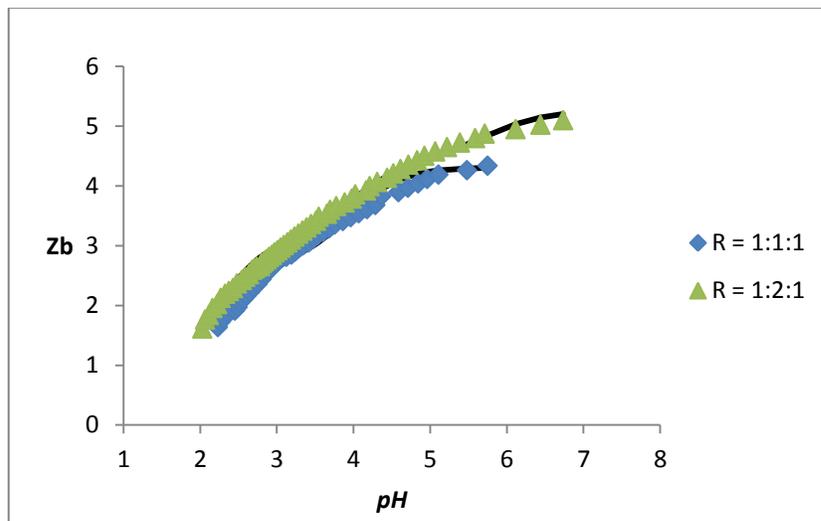
**Figura 27.** Diagrama de distribución de especies del sistema del sistema  $H^+ - V^{III} - HC - H_2L$  (ácido malónico) en KCl 3,0 M a 25 °C, para  $R = 1:2:1$ .

Finalmente el diagrama de distribución de especies de la relación  $R = 1:2:1$ , muestra como los complejos ternarios son los predominantes en este sistema VCL y  $[VC_2L]^-$  respectivamente. Para esta relación se observan pocas cantidades del complejo  $[VL]^+$  y de la correspondiente hidroxoespecies.

#### 4.1.1. Sistema $H^+ - V^{III} - \text{ácido picolínico (HC)} - \text{ácido ftálico (H}_2\text{L)}$

Los datos del sistema ternario  $H^+ - V^{III} - HC - H_2L$  (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 28** se muestran los datos de  $Z_B(pH)$  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 17**, para cada relación se observa un buen ajuste del modelo propuesto con los datos experimentales.

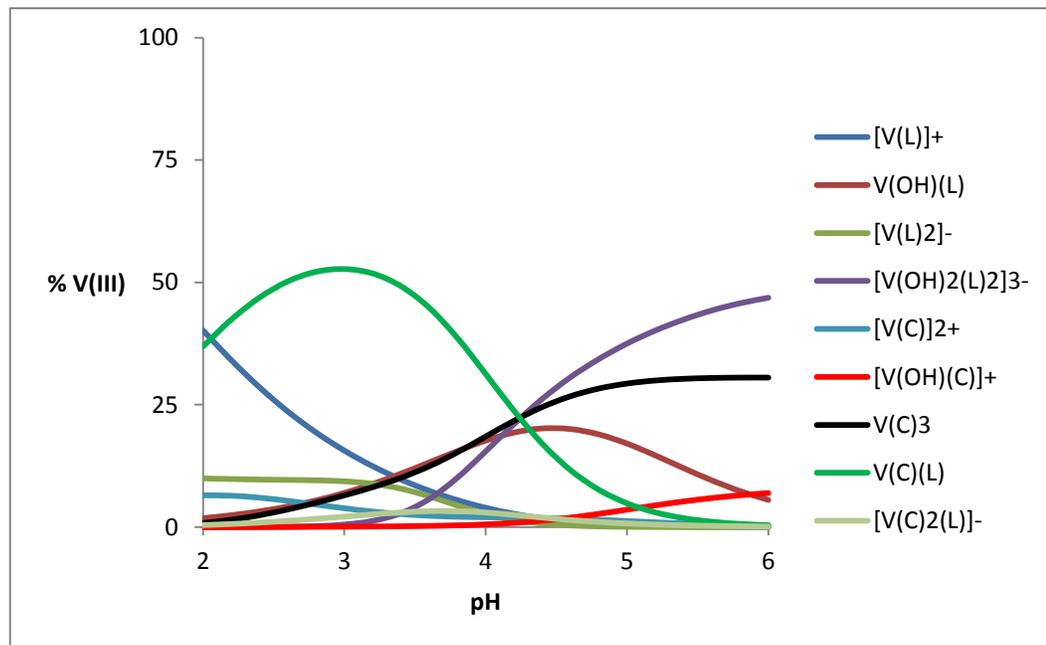


**Figura 28.** Gráfico de  $Z_B(pH)$  del sistema ternario  $H^+ - V^{III} - HC - H_2L$  (ácido ftálico) en KCl 3,0 M a 25 °C.

**Tabla 17.** Constantes de formación en términos de  $\log \beta_{pqrs}$ , del sistema ternario  $H^+$ - $V^{III}$ - $HC$ - $H_2L$  (ácido ftálico) en  $KCl$  3,0 M a 25 °C.

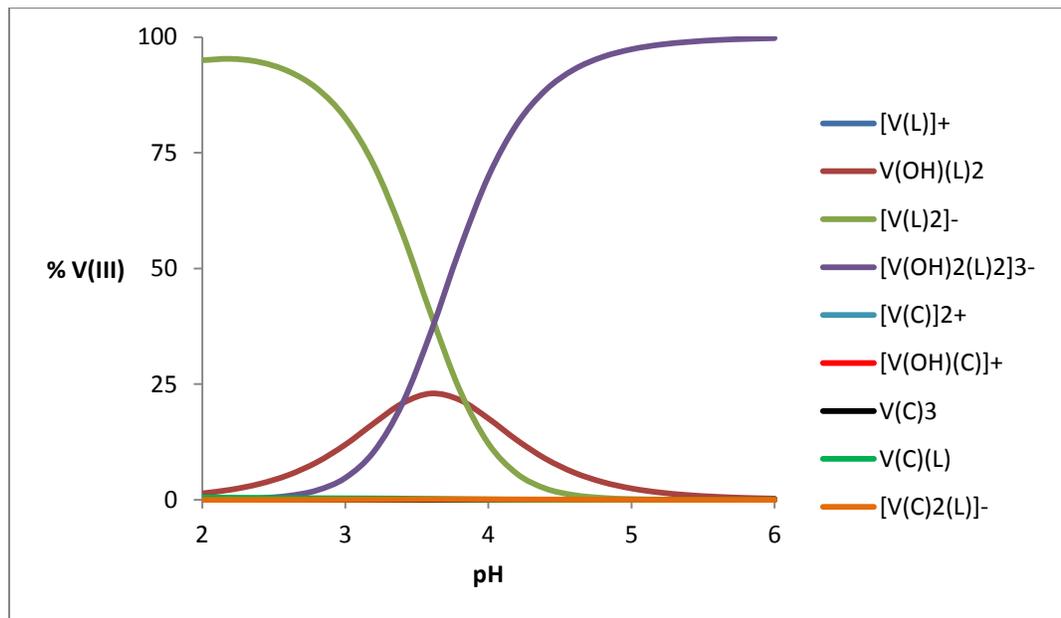
Reacción	$\log \beta_{pqrs} (3\sigma)$
$V^{3+} + HC + H_2L \rightleftharpoons VCL + 3H^+$	5,66(6)
$V^{3+} + 2HC + H_2L \rightleftharpoons [VC_2L]^- + 4H^+$	4,5(2)
Dispersión ( $\sigma$ )	0,088

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.



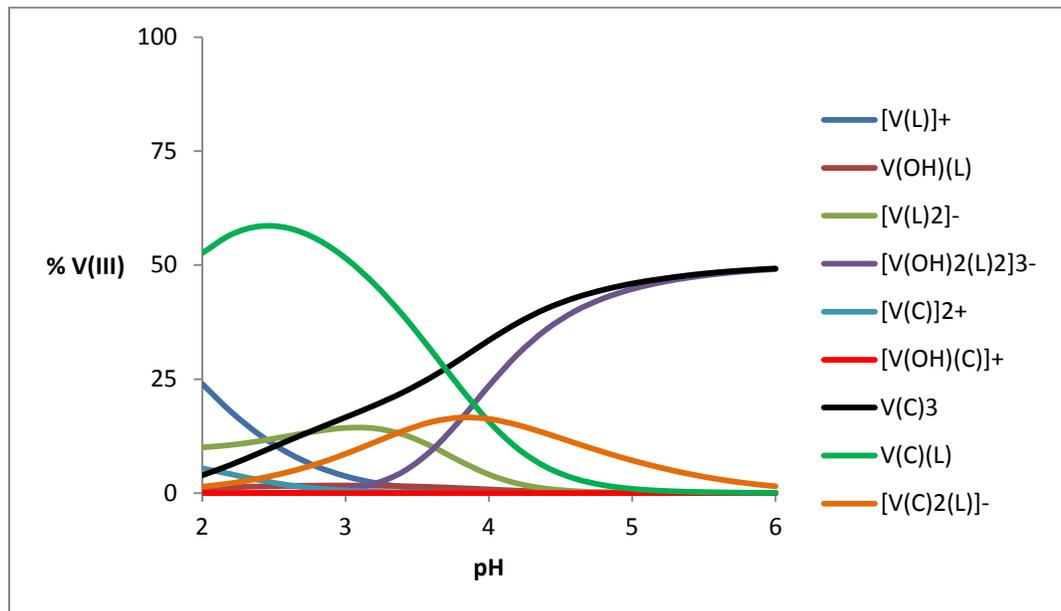
**Figura 29.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$ - $V^{III}$ - $HC$ - $H_2L$  (ácido ftálico) en  $KCl$  3,0 M a 25 °C, para  $R = 1:1:1$ .

De la figura anterior se observa que el complejo ternario VCL es predominante en el intervalo  $2 \leq pH \leq 6$  y el complejo  $[VC_2L]^-$  minoritario en el mismo intervalo de  $pH$ , el complejo  $[V(OH)_2L_2]^{2-}$  es abundante en  $3 \leq pH \leq 6$  y el resto de las hidroxoespecies menos abundante entre el intervalo  $2 \leq pH \leq 6$ . Se observa además que para esta relación,  $R = 1:1:1$ , también compite la especie binaria  $VC_3$  en el amplio intervalo de  $pH$ .



**Figura 30.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+ - V^{III} - HC - H_2L$  (ácido ftálico) en KCl 3,0 M a 25 °C, para  $R = 1:1:2$ .

Al aumentar la concentración de ácido ftálico, es decir pasar a la relación  $R = 1:1:2$ , podemos observar como aumenta las proporciones de los complejos  $[VL_2]^-$ ,  $[V(OH)_2L_2]^{3-}$  en el amplio intervalo de  $pH$ , disminuyendo así la formación de los complejos ternarios y de los hidroxicomplejos.



**Figura 31.** Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+ - V^{III} - HC - H_2L$  (ácido ftálico) en KCl 3,0 M a 25 °C, para  $R = 1:2:1$ .

Finalmente, cuando se cambia la relación  $R = 1:2:1$ , es decir, aumenta la cantidad de HC (ácido picolínico) la distribución de las especies muestra como aumenta la proporción de los complejos ternarios.

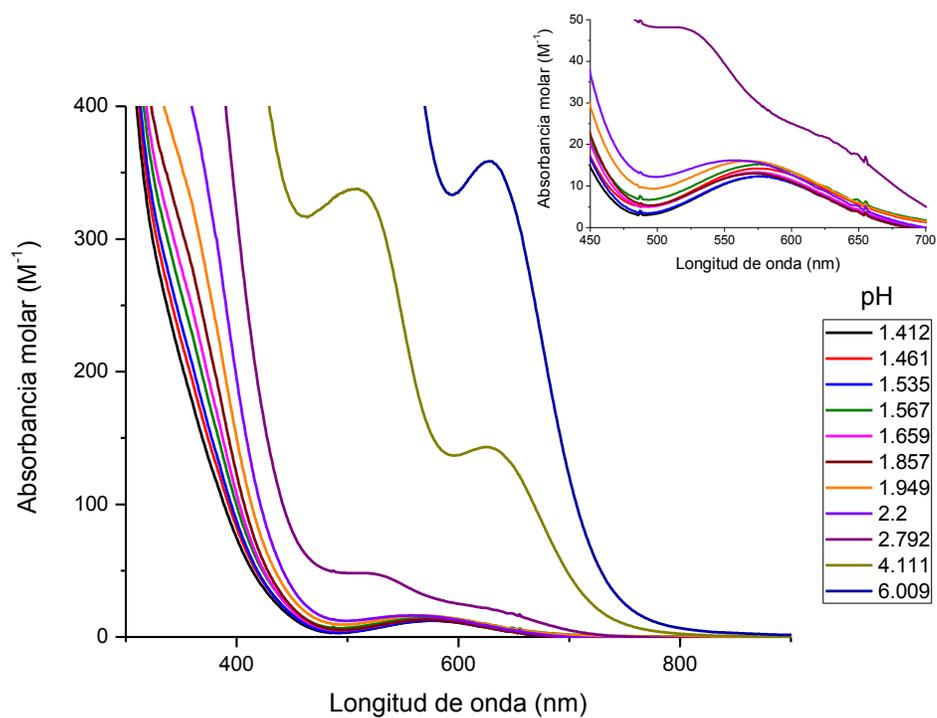
A modo comparativo la **tabla 18** muestra las constantes de formación para los complejos ternarios formados para cada uno de los sistemas  $H^+ - V^{III} - H_2L$  antes planteados y para cada relación de  $R = 1:1:1, 1:1:2, 1:2:1$ , en KCl 3,0 M a 25 °C.

**Tabla 18.** 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.

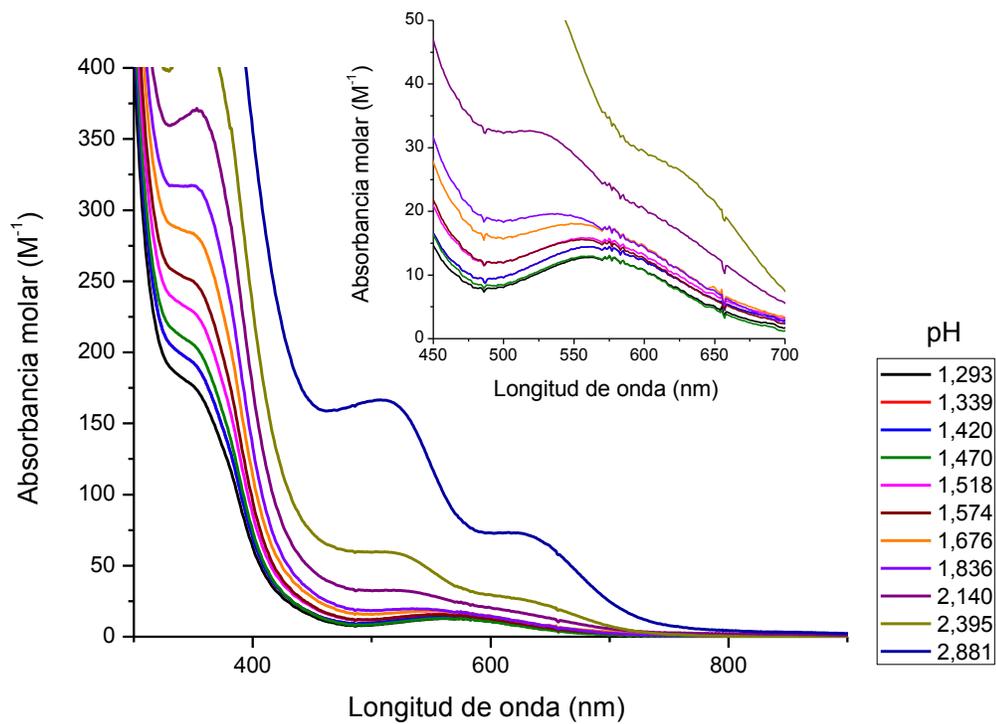
Complejo ternario	$\log\beta_{pqrs} (3\sigma)$ Ácido Oxálico	$\log\beta_{pqrs} (3\sigma)$ Ácido Malónico	$\log\beta_{pqrs}(3\sigma)$ Ácido Ftálico
VCL	5,39 (7)	5,58 (5)	5,66 (6)
$[VC_2L]^-$	4,30 (1)	5,00 (8)	4,50 (2)
Dispersión $Z_B(\sigma)$	0,089	0,063	0,088

Podemos observar en la **tabla 18**, que el ácido ftálico muestra mayor proporción del complejo ternario VCL, debido a que presenta mayor constantes de formación con respecto al ácido oxálico y malónico respectivamente. A su vez podemos observar que en el caso del complejo ternario  $[VC_2L]^-$ , el ácido malónico presenta mayor constante de formación.

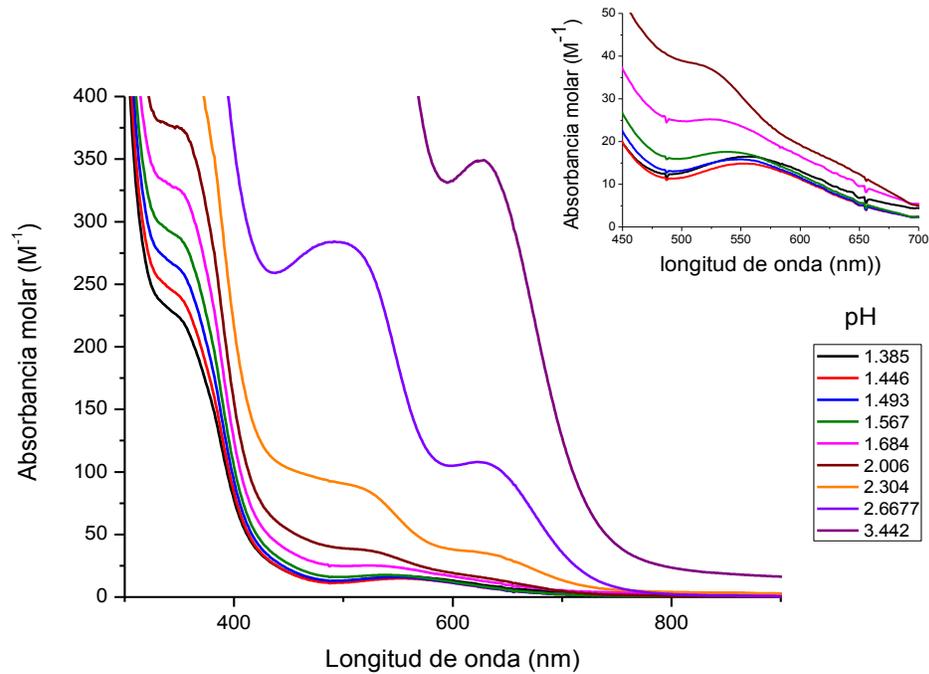
En las siguientes figura se muestran los espectros de absorción UV–visible para el sistema  $H^+ - V^{III} - HC - H_2L$  (ácido oxálico),  $H^+ - V^{III} - HC - H_2L$  (ácido malónico),  $H^+ - V^{III} - HC - H_2L$  (ácido ftálico) para una relación **R**= 1:2:1.



**Figura 32.** Espectro de absorción UV-visible para el sistema  $H^+ - V^{III} - HC-H_2L$  (ácido oxálico) para una relación  $R = 1:2:1$ .



**Figura 33.** Espectro de absorción UV-visible para el sistema  $H^+ - V^{III} - HC - H_2L$  (ácido malónico) para una relación  $R = 1:2:1$ .



**Figura 34.** Espectro de absorción UV- visible para el sistema  $H^+ - V^{III} - HC - H_2L$  (ácido ftálico) para una relación  $R = 1:2:1$ .

En las figuras 32,33 y 34, se muestran los espectros UV-visible para los sistemas  $V^{III} - HC - H_2L$  (ácido oxálico, malónico y ftálico) para una relación  $R = 1:2:1$ , en cada una de las figuras se observan claramente una banda característica entre 550 – 600 nm, propias de las transiciones d-d a valores de  $pH < 3$ . La banda que aparece entre 550-600 nm aproximadamente corresponde a la transición electrónica de más baja energía desde el estado fundamental hasta el primer estado excitado  $^3T_{2g}$ , esta banda permanece casi invariable tanto en posición como en intensidad para el intervalo de  $pH$  de 1, hasta 2,79 para la  $R = 1:2:1$ .

Otro aspecto importante de señalar es la presencia 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>

Finalmente es importante señalar que no se observa la formación de complejos

heptacoordinados, ya que no se aprecia una banda característica entre 700-800 nm, por lo tanto podríamos decir que las especies formadas tienen una estructura octaédrica.

## **7. Conclusiones**

1. Se determinaron las constantes de acidez de todos los ligandos de estudio: el ácido picolínico (HC), ácido oxálico (H<sub>2</sub>L), ácido malónico (H<sub>2</sub>L) y el ácido ftálico (H<sub>2</sub>L) en KCl 3,0 M a 25 °C, empleando medidas de *emf*(H). Los valores obtenidos en este trabajo son similares a los reportados en la literatura.
  
2. Se determinaron las constantes de formación de complejos ternarios ( $\log \beta_{pqr}$ ) para cada uno de los sistemas de H<sup>+</sup>-V<sup>III</sup> – ácido picolínico – ligando, empleando las relaciones **R** = (1:1:1), (1:2:1) y (1:1:2). Los modelos de especies que mejor ajustaron a los datos experimentales fueron:
  - Para el sistema de H<sup>+</sup>-V<sup>III</sup>– ácido picolínico – ácido oxálico; VCL  $\log \beta_{pqr}$  5,39(7), [VC<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>  $\log \beta_{pqr}$  4,3(1).
  - Para el sistema de H<sup>+</sup>-V<sup>III</sup>–ácido picolínico – ácido malónico; VCL  $\log \beta_{pqr}$  5,58(5), [VC<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>  $\log \beta_{pqr}$  5,00(8).
  - Para el sistema de H<sup>+</sup>-V<sup>III</sup>–ácido picolínico– ácido ftálico; VCL  $\log \beta_{pqr}$  5,66(6), [VC<sub>2</sub>L]<sup>-</sup>  $\log \beta_{pqr}$  4,5(2) .
  
3. De acuerdo a la formación del complejo ternario VCL para el sistema H<sup>+</sup>-V<sup>III</sup>-HC-H<sub>2</sub>L (ácido ftálico) muestra mayor constante de formación con respecto a los otros ligandos ácido oxálico y málonico respectivamente, se podría pensar en una estructura heptacoordinada en posición trans con respecto al ácido picolínico y el ácido ftálico, lo cual permitiría una deslocalización de carga efectiva que justifica su mayor constante de formación con respecto a los otros ligandos.
  
4. De acuerdo a la formación del complejo ternario [VC<sub>2</sub>L]<sup>-</sup> para el sistema H<sup>+</sup>-V<sup>III</sup>-HC-H<sub>2</sub>L (ácido malónico) muestra mayor constante de formación con respecto a los otros ligandos ácido oxálico y ftálico respectivamente, se podría pensar en una estructura hexacoordinada más estable que una estructura pentacoordinada y heptacoordinada con respecto a los otros ligandos. La estabilidad del complejo con respecto al ácido ftálico disminuye, debido a que posiblemente los dos ácidos picolínicos se encuentren de forma cis, lo que inhibe la deslocalización de carga en el complejo.



- [1] Da Costa, F, J Solución Chem. (2011) 40: 106-117
- [2] Królicka, O., "J. Inorg. Biochem.", 2087 – 2098 (2004)
- [3] Crans D., Smee, J., "Chem. Rev.", 104, 849 – 902 (2004)
- [4] Kanamori, K., "Coord. Chem. Rev.", 237, 147 – 161 (2002)
- [5] Senozan, N. M., "Journal of Chemical Education", 51 (8), 503 – 505 (1974)
- [6] Chatterjee, M. y Ghosh, S., "Polyhedron", 16 (7), 2917 – 2923, (1997)
- [7] Bukietyńska, K., "Polyhedron", 20, 2353 – 2361 (2001)
- [8] Kanamori, K., "Bull. Chem. Soc. Jpn", 74 (11), 2113 – 2118 (2001)
- [9] Lubes, V., "Journal of Solution Chemistry", 43 (8), 899 – 915 (2005)
- [10] Kiss, E. y Petrohán, K., "Polyhedron" 19, 55 – 61 (2000)
- [11] Buglyó, P., "Inorg. Chim. Acta.", 306, 174 – 183 (2000)
- [12] Kiss, T. y Kiss, E., "Inorg. Chim Acta", 283, 202 – 210 (1998)
- [13] Melchior, M. y Rettig, J. S., "Inorg. Chem" 40 (18), 4686 – 4690 (2001)
- [14] Cotton and Wilkinson., "Química Inorgánica Avanzada". Limusa – Wiley. México (1969)
- [15] Bulyó, P. y Crans, D. C., " Inorg. Chem.", 44 (15), 5416 – 5427 (2005)
- [16] Shechter, Y. y Goldwasser, I., "Coord. Chem. Rev." 237, 3 – 11 (2003)
- [17] Thompson, K., Orvig, C., "Coord. Chem. Rev" 219 – 221, 1033 – 1053 (2001)
- [18] Buglyó, P., "Pure Appl. Chem.", 77 (9), 1583 – 1594 (2005)
- [19] J. Kleinberg, W.J. Argersinger Jr., E. Griswold. *Química Inorgánica*. Ed Reverté, México. (1963).
- [20] Buglyó, P., "Pure Appl. Chem.", 77 (9), 1583 – 1594 (2005)
- [21] Meier, R.; Boddin, M., " Met. Ions Biol. Syst.", 31, 45 – 88 (1995)
- [22] Kanamori, K. y Ino, K. "Inorg. Chem." 33 (24), 5547 – 5554 (1994)
- [23] <http://www.tcd.ie/Chemistry/Under/ES4w.L4handout.ppt#2>
- [24] Schönherr, T., "Spectrochimica Acta Part A" , 54, 1659 – 1669 (1998)
- [25] Kumagai, H., "J. Chem. Soc., Dalton Trans.", 2390 – 2396 (2002)
- [26] Kanamori, K. y Ino, K. "Inorg. Chem." 33 (24), 5547 – 5554 (1994)
- [27] Melchior, M. y Thompson, K., "Inorg. Chem." 38 (10), 2288 – 2293 (1999)

- [28] K. Peter C. Vollhardt .*Química Orgánica*. Barcelona: Ediciones Omega S.A. (1994).
- [29] W. Beyer. *Manual de Química Orgánica*. Versión española de la 19a edición 35 Alemana. Editorial Reverté (1987).
- [30] Bricual,J *Estudio de la formación de complejos de vanadio (III) con los ácidos dicarboxílicos en solución acuosa. Sistema V(III)- ácido oxálico, V(III)-ácido malónico y V(III)- ácido succínico por medio de medidas emf (H) (KCl 3,0 M, 25 °C)*. TEG, Fac. Ciencias, UCV (2004).
- [31] 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).
- [32] Lubes, V.,*Journal of Solution Chemistry*, Vol. 34, No. 8, August (2005)
- [33] F. Basolo, R. Johnson, *Química de los compuestos de coordinación*, Editorial Reverté, S.A., (1976).

