

CIENCIA 22(2), 114 - 120, 2014  
Maracaibo, Venezuela

## Complejos de V(III) en solución acuosa con el ácido 2,3 Dipicolínico

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

*<sup>1</sup>Departamento de Química. Universidad Simón Bolívar (USB).  
Apartado 89.000. Caracas 1080 A. Venezuela*

Recibido: 08-02-2013 Aceptado: 29-05-2014

### Resumen

Se estudió mediante medidas de fuerzas electromotrices  $fem(H)$ , la formación de los complejos de V(III) con el ácido piridina-2,6-dicarboxílico (ácido 2,3 Dipicolínico,  $H_2L$ ) en solución acuosa a 25°C y en KCl 3,0 mol.L<sup>-1</sup> como medio iónico. El análisis de los datos potenciométricos mediante el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP, indica la formación de cantidades significativas de los complejos  $[VHL]^{2+}$ ,  $[VL]^+$ ,  $[VL_2]^-$ ,  $[V(OH)L_2]^{2-}$ ,  $[V(OH)_2L_2]^{3-}$  y  $[VL_3]^{3-}$  con las respectivas constantes de estabilidad para cada complejo. Además del análisis por LETAGROP se realizaron mediciones espectrofotométricas en el UV-Vis para efectuar una caracterización de manera cualitativa a las especies formadas en solución.

**Palabras clave:** complejos de V(III); constantes de estabilidad; ácido 2,3 dipicolínico; análisis potenciométricos; medición espectrofotométrica.

## V(III) complexes in aqueous solution with 2,3 Dipicolinic acid

### Abstract

It was studied by means of electromotive forces measurements  $emf(H)$ , the formation of the Vanadium(III) complexes with the pyridine-2,3-dicarboxylic acid (2,3 Dipicolinic acid,  $H_2L$ ) in aqueous solution at 25°C in 3.0 mol.L<sup>-1</sup> KCl as the ionic media. The analysis of the potentiometric data by means of the least-squares computational program LETAGROP, indicates the formation of significant quantities of the complexes  $[VHL]^{2+}$ ,  $[VL]^+$ ,  $[VL_2]^-$ ,  $[V(OH)L_2]^{2-}$ ,  $[V(OH)_2L_2]^{3-}$  and  $[VL_3]^{3-}$  together with their respective stability constants of each complex. In addition to the LETAGROP analysis UV-Vis spectrophotometric measurements were done in order to make a qualitative characterization of the complexes formed in aqueous solution.

**Keywords:** vanadium (III) complexes; Stability constants; 2,3 Dipicolinic acid; Potentiometric analysis; spectrophotometric measurements.

\* Autor para la correspondencia: linoelgrande@gmail.com

## Introducción

El Vanadio es un mineral no esencial para la dieta diaria del ser humano, sin embargo el estudio de la química acuosa del mismo ha cobrado una gran importancia recientemente, por sus numerosos efectos benéficos en la salud entre los que se encuentran las propiedades insulino-miméticas que presentan varios de sus complejos en los estados de oxidación más estables (IV,V), de los cuales el más estudiado es el compuesto Bis (maltolato) oxovanadio (IV) o BMOV. Además, se ha encontrado que diferentes complejos de vanadio en los estados de oxidación más estables presentan actividad anti tumoral y anti inflamatoria (1).

Para realizar los estudios en solución acuosa se han preparado diferentes complejos variando el estado de oxidación del núcleo metálico y el ligando coordinante, sin embargo, el estudio de los complejos de vanadio en su estado de oxidación (III), ha sido ampliamente descuidado, debido a la dificultad de trabajar con él experimentalmente, lo que es atribuible a la hidrólisis de los complejos de V(III), y a la fácil oxidación del ion V(III) a  $VO^{+2}$  (2). El estudio de los complejos de V(III) despierta interés desde que se dio a conocer la existencia del complejo trimaltolato de vanadio (III)  $[V(ma)_3]$ , el cual posee la capacidad de normalizar el nivel de glucosa de una manera similar al compuesto Bis (maltolato) oxovanadio (IV) o BMOV, en ratas a las que se les indujo diabetes, lo que lo convierte en el primer complejo de vanadio(III) al que se le pudo comprobar actividad insulino-mimética (3).

Se ha sugerido en distintos estudios que los complejos de vanadio (III)-picolinatos también pueden presentar actividad insulino-mimética, con base al hecho de que se ha comprobado que el complejo de vanadio (IV)  $[VO(pic)_2]$  presenta dicha actividad. Sin embargo hasta la fecha no se ha encontrado ningún complejo de vanadio(III)-picolinato que posea actividad insulino-mimética (1,3)

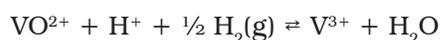
La especiación del sistema V (III)-ácido 2,3-Dipicolínico no ha sido reportada ante-

riormente (4), siendo este trabajo, el primer reporte de la especiación de este sistema.

Con este trabajo se quiere conocer las especies que se forman en solución acuosa entre el ion V(III) y el ácido piridina-2,6-dicarboxílico (ácido 2,3 Dipicolínico,  $H_2L$ ) junto con sus respectivas constantes de equilibrio y la realización de mediciones espectrofotométricas en el UV-Vis para realizar una caracterización de manera cualitativa a las especies formadas en solución

## Materiales y Métodos

El  $VCl_3$  (Merck p.a) y el ácido 2,3 Dipicolínico (Aldrich > 99%) fueron empleados sin mayor purificación. La solución de HCl y KOH fueron preparadas a partir de ampollas Tritisol Merck. Las soluciones fueron preparadas usando agua triplemente destilada y todas contenían KCl (Merck p.a)  $3.0 \text{ mol.L}^{-1}$  como medio iónico. La solución de KOH fue estandarizada empleando ftálato ácido de potasio (Merck p.a) utilizando fenolftaleína como indicador. Para facilitar la disolución del ácido 2,3 Dipicolínico se le adicionó una cantidad conocida de KOH durante la preparación de la solución. Para prevenir la hidrólisis de la disolución madre de  $VCl_3$ , ésta contenía HCl  $200 \text{ mmol.L}^{-1}$  y fue mantenida en atmósfera de  $H_2$  en presencia de una malla de Pt-platinado (5), a fin de evitar su oxidación a V(IV). Bajo estas condiciones, el  $H_2$  no es capaz de reducir a V(II) la solución de V(III), porque el potencial estándar entre V(II) / V(III) es negativo ( $E^\circ = -0,26 \text{ V}$ ) (6), y si ocurre alguna oxidación de V(III) a V(IV) este será inmediatamente reducido a V(III) de acuerdo a la reacción



cuyo potencial es 366,3(3) mV.6 Manteniendo la solución de V(III) bajo las condiciones recién expresadas, la misma puede ser conservada por un considerable periodo de tiempo.

Las titulaciones potenciométricas fueron realizadas en atmósfera inerte burbu-

jeando  $N_2$  dentro del vaso de reacción, el cual consiste en un recipiente de paredes dobles que fue mantenido a  $25^\circ\text{C}$  haciendo circular agua termostatazada por las paredes externas del reactor. Las medidas fueron realizadas empleando un potenciómetro ORION 520 A y utilizando un electrodo de vidrio Radiometer GK2401C con referencia interna. Las medidas de  $\text{fem}(\text{H})$  se realizaron mediante la siguiente pila: REF//S/EV, donde EV representa el electrodo de vidrio; S, la disolución en equilibrio y REF, representa la semicelda de referencia.

A  $25^\circ\text{C}$  el potencial (mV) de la pila anterior viene dado por la ecuación de Nernst

$$E = E^\circ + 59,16 \log h + jh \quad [1]$$

Siendo  $E^\circ$  el potencial estándar de la pila y  $j$  una constante relacionada con el potencial de difusión de unión líquida.

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

Los experimentos se realizaron en dos etapas sucesivas. La primera etapa consiste en una titulación ácido-base fuerte en la cual se determinan los valores de ( $E^\circ$  y  $j$ ) y la segunda etapa es el experimento propiamente dicho. Para determinar la constante de acidez del ligando, en la segunda etapa se le añadió una cantidad conocida de HCl, una alícuota de una solución del ligando, y esta mezcla fue entonces titulada con KOH de concentración conocida. La segunda etapa para los sistemas  $\text{H}^+ \cdot \text{V(III)} \cdot \text{ácido-2,3-Dipicolínico}$ , consistió en añadir una alícuota de la disolución madre de V(III) a la solución de 2,3-Dipicolinato, y posteriormente se tituló esta mezcla con base fuerte.

Las medidas fueron realizadas empleando una concentración total de metal  $M_T = 2,3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  y relaciones Ligando/metal  $R = 1, 2$  y  $4$

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

### Tratamiento de Datos

Los datos experimentales fueron analizados mediante la versión NERNST/LETA (7) del programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP (8) Los datos pueden expresarse en términos de las funciones de formación  $Z_B(\text{pH}, \text{H}, \text{MT}, \text{L})$  para el sistema  $\text{H}^+ \cdot \text{V(III)} \cdot \text{Ligando}$ , donde  $Z_B$  representan el número promedio de moles de protones asociados por mol de metal, de acuerdo a la ecuación [2], siendo H, MT y L las concentraciones totales (analíticas) de  $\text{H}^+$ , V(III) y ligando, respectivamente,  $k_w$  es el producto iónico del agua y  $h$  representa la concentración de protones en equilibrio.

$$Z_B = (\text{H} - h + k_w h^{-1}) / M_T \quad [2]$$

El criterio de ajuste consistió en minimizar las sumas de mínimos cuadrados [3],

$$U = \sum (Z_B - Z_B^*)^2 \quad [3]$$

donde  $Z_B^*$  representa a los respectivos valores calculados según la función [4].

$$Z_B^*(\text{pH}, \mathbf{H}, \mathbf{M}_T, \mathbf{L}, (p, q, r, \beta_{pqr})_{nk}) \quad [4]$$

La bondad del ajuste se aprecia al conseguir un conjunto de parámetros en el modelo  $(p, q, r, \beta_{pqr})_{nk}$ , que permita obtener el menor valor de la suma de los cuadrados de los residuales [3] o bien, de la dispersión [5],

$$\sigma(Z_B) = (U/(n - nk))^{1/2} \quad [5]$$

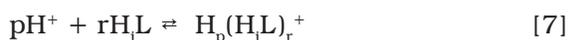
donde  $n$  es el número de puntos experimentales y  $nk$  el número de especies, respectivamente. En el caso de los sistemas  $H^+$ -ácido-2,3-Dipicolínico se utilizó la función [6], donde  $Z_c$  representa el número medio de moles de protones asociados por mol de ligando.

$$Z_c = (H - h + kw h^{-1}) / L \quad [6]$$

## Resultados y Discusión

### Constantes de acidez del ligando ácido-2,3-Dipicolínico

Los valores de las constantes de acidez del ligando estudiado vienen dados según la reacción general [7]:



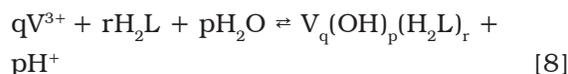
donde  $L$  representa la forma abreviada del ligando ácido-2,3-Dipicolínico.

En la tabla 1 se resumen los valores de las constantes de protonación del ácido-2,3-Dipicolínico, los cuales están de acuerdo con

los valores reportados en la bibliografía para el mismo medio iónico y temperatura (4).

### Constantes de formación de los complejos de V(III) con el ácido-2,3-Dipicolínico

Los datos potenciométricos del sistema  $H^+$ -V(III)-Ligando fueron analizados considerando la reacción general [8]:



donde  $H_2L$  representa el ligando ácido-2,3-Dipicolínico.

En la figura 1 se muestran los resultados en la forma  $Z_B(pH)$  para el sistema  $H^+$ -V(III)-ácido-2,3-Dipicolínico

El análisis de los datos mediante el programa computacional LETAGROP (7,8), nos indica la formación de los complejos  $[VHL]^{2+}$ ,  $[VL]^+$ ,  $[VL_2]^-$ ,  $[V(OH)L_2]^{2-}$ ,  $[V(OH)_2L_2]^{3-}$  y  $[VL_3]^{3-}$  con el ácido-2,3-Dipicolínico. En la tabla 2 se resumen los valores de las constantes de formación en este sistema.

Tabla 1

Constantes de acidez ( $\log \beta_{p,r}$ ) del ligando ácido-2,3-Dipicolínico estudiado en KCl 3,0 M a 25°C

Ligando	Reacción	Log $\beta$	Equilibrio	pk <sub>i</sub>
Acido 2,3-Dipicolínico	$H^+ + H_2L \rightleftharpoons H_3L^+$	2,20	$H_3L^+/H_2L$	-2,2(4)
	$H_2L \rightleftharpoons HL^- + H^+$	-2,33	$H_2L/HL^-$	2,33(4)
	$H_2L \rightleftharpoons L^{2-} + 2H^+$	-7,14	$HL^-/L^{2-}$	4,81(4)
	Dispersión $\sigma (Z_c)$	0,029		
	N° de experimentos	2		
	N° de puntos	82		
	Intervalo pH	1,89-9,5		
	Ligando mmol.L <sup>-1</sup>	9		

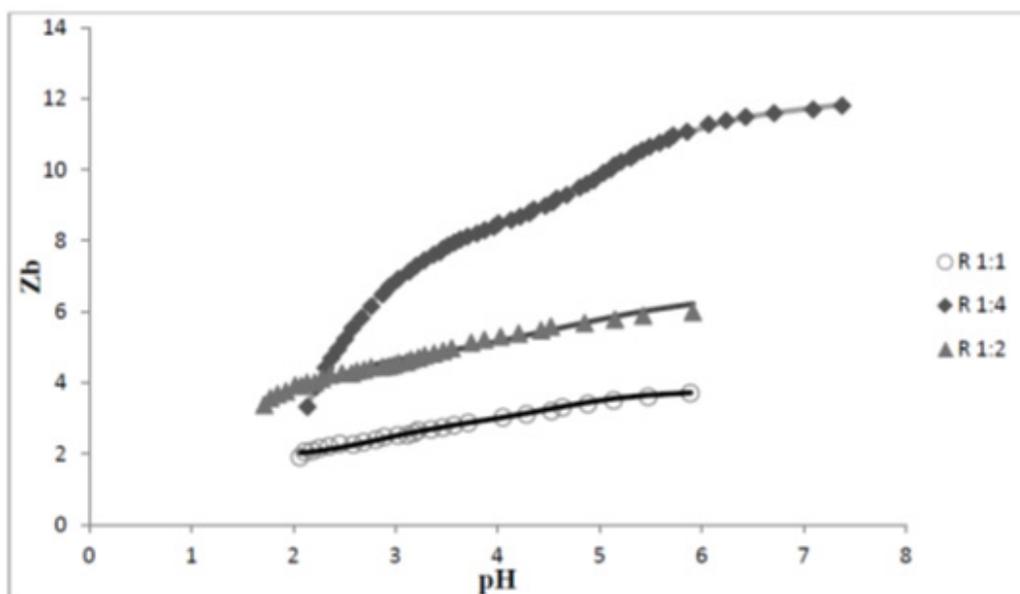
Figura 1. Datos de Zb(pH) del sistema H<sup>+</sup>-V(III)-ácido-2,3-Dipicolínico

Tabla 2

Constantes de formación ( $\log \beta_{p,q,r}$ ) del sistema H<sup>+</sup>-V(III)- ácido-2,3-Dipicolínico estudiado en KCl 3,0 mol.L<sup>-1</sup> a 25 °C.

Equilibrios	$\log \beta_{p,q,r}$
$V^{3+} + H_2L \rightleftharpoons [VHL]^{2+} + H^+$	7,4(1)
$V^{3+} + H_2L \rightleftharpoons [VL]^+ + 2H^+$	4,4(3)
$V^{3+} + 2H_2L \rightleftharpoons [VL_2]^- + 4H^+$	8,75(6)
$V^{3+} + 2H_2L + H_2O \rightleftharpoons [VL_2OH]^{2-} + 5H^+$	4,22(7)
$V^{3+} + 2H_2L + 2H_2O \rightleftharpoons [VL_2(OH)_2]^{3-} + 6H^+$	-3,9(9)
$V^{3+} + 3H_2L \rightleftharpoons [VL_3]^{3-} + 6H^+$	5,14(6)
Dispersión ( $\sigma$ )	0,072
Nº de experimentos	6
Nº de puntos	256
Intervalo pH	1,7 - 6,9
Ligando (mmol.L <sup>-1</sup> )	2 - 4 - 6
Metal (mmol. L <sup>-1</sup> )	2

El No entre paréntesis indica 3 veces la desviación estándar

En la figura 2 se presenta el diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$ -V(III)-ácido-2,3-Dipicolínico, para  $M_T = 2$  mmol.  $L^{-1}$  y una relación ligando/V(III)  $R = 2$ , en la misma se aprecia que el complejo ácido  $[V(HL)]^{2+}$  predomina a valores de pH inferiores a 2, el complejo  $[V(L)_2]^-$  predomina en el intervalo de pH de 1.5 a 3.8, el complejo  $[V(L)_2(OH)]^{2-}$  predomina en el intervalo de pH de 5 a 7, en el intervalo de pH de 6.2 a 6.5 se forman trazas de la especie  $[V(L)]^+$  y a partir de pH 6.5 se comienzan a formar pequeñas cantidades de la especie  $[V(L)_2(OH)_2]^{3-}$ .

Posteriormente se caracterizaron las especies formadas en solución mediante mediciones espectrofotométricas en el UV-Visible.

En la figura 3 se presentan los espectros obtenidos a diferentes valores de pH.

En todas las medidas realizadas los espectros presentan una banda de transferencia de carga (TC) aproximadamente a 370 nm, la cual indica (3) que todas las especies en solución formadas en el rango de pH trabajado ( $[VHL]^{2+}$ ,  $[VL]^+$ ,  $[VL_2]^-$ ,  $[V(OH)L_2]^{2-}$ ,  $[V(OH)_2L_2]^{3-}$  y  $[VL_3]^{3-}$ ) el ligando está coordinado al núcleo metálico por los átomos de oxígeno y nitrógeno de los grupos carboxilo y piridina respectivamente, debido a que si se coordinaran a través de los grupos carboxílicos, solo se hubiesen presentado 2 transiciones d-d entre 400 y 600 nm y no hubiésemos observado ninguna banda de transferencia de carga.

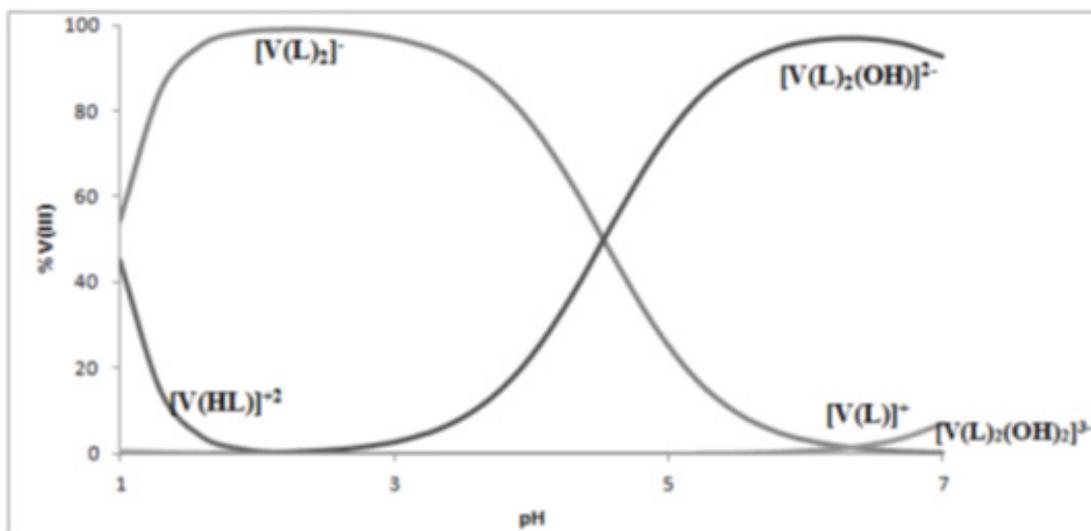


Figura 2. Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$ -V(III)-ácido-2,3-Dipicolínico para  $M_T = 2$  mmol.  $L^{-1}$  y  $R = 2$

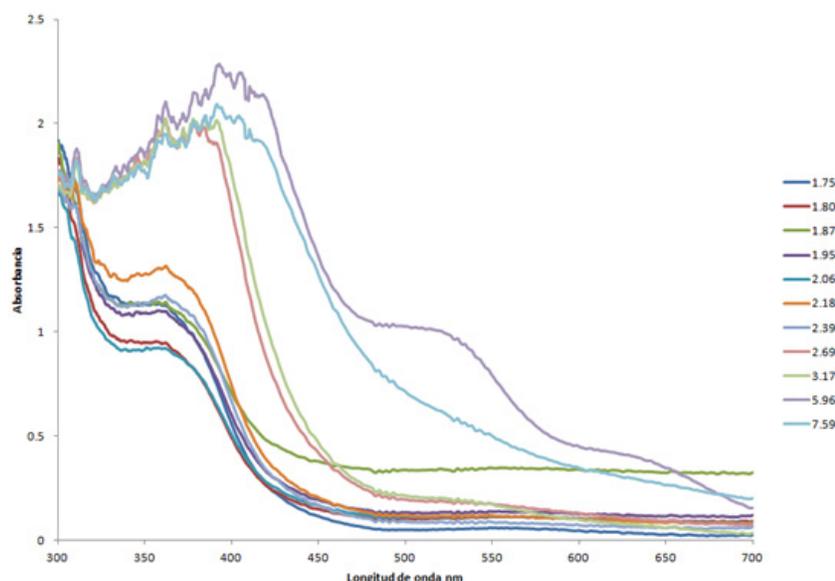


Figura 3. Espectros de absorción en el UV-Visible obtenidos a diferentes valores de pH para el sistema  $H^+$ -V(III)- ácido-2,3-Dipicolínico para MT = 2 mmol. L-1 y R = 2

### Conclusiones

En el estudio del sistema  $H^+$ -V(III)- ácido-2,3-Dipicolínico, se lograron determinar las constantes de formación de los complejos de V(III) con el ácido piridina-2,6-dicarboxílico. El modelo que mejor se ajustó a los datos potenciométricos incluye a las especies  $[VHL]^{2+}$ ,  $[VL]^+$ ,  $[VL_2]^-$ ,  $[V(OH)L_2]^{2-}$ ,  $[V(OH)_2L_2]^{3-}$  y  $[VL_3]^{3-}$ . Por último mediante el análisis de los espectros de absorción en el UV-Visible, obtenidos a diferentes valores de pH, se logró determinar que todos los complejos formados en el sistema, el ligando estaba coordinado al núcleo metálico por los átomos de oxígeno y nitrógeno de los grupos carboxilo y piridina respectivamente.

### Referencias Bibliográficas

1. Thompson K H, Orvig C. **Coord Chem Rev.** 219-221, 1033-1053 (2001).
2. Podsiadly H, Karwecka Z. **Polyhedron** 28, 1568-1572 (2009).
3. Goncalves M, Martínez J D, Araujo M L, Brito F, Lubes G, Rodríguez M, Lubes V. **J Solution Chem** 40, 1517-1527 (2011).
4. Martell A E, Smith M, Motekaitis R J. **NIST Critical stability constants of metal complexes database**, US Department of Commerce, Gaithersburg, MD (1993).
5. Moreno J, Araujo M L, Brito F, Lubes V. **CIENCIA** 13(1), 60-67 (2005).
6. Rosas H, Sarmiento L E, Lubes V, Goncalves M, Araujo M L, Brito F. **J Solution Chem** 37, 701-711 (2008).
7. Brito F, Araujo M L, Lubes V, D'Ascoli A, Mederos A, Gili P, Dominguez S, China E, Hernández R, Armas M T, and Baran E.. **J. Coord Chem** 58, 501-512 (2005).
8. Sillén L G, and Warnqvist B, **Ark Kemi**31, 315-339 (1969).