

# Complejos de vanadio (III) en solución acuosa con los ácidos aminopolicarboxílicos EDTA y DTPA

Jetsaly Moreno<sup>1</sup>, Mary Lorena Araujo<sup>1</sup>, Felipe Brito<sup>1</sup> y Vito Lubes<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Centro de Equilibrios en Solución, Facultad de Ciencias.

Universidad Central de Venezuela (UCV). Caracas 1040. Venezuela.

<sup>2</sup>Departamento de Química. Universidad Simón Bolívar (USB).

Apartado 89.000. Caracas 1080A. Venezuela.

Recibido: 14-05-04 Aceptado: 15-02-05

## Resumen

Se estudió mediante medidas de fuerzas electromotrices (*emf H*), la formación de los complejos de Vanadio(III) con los ácidos aminopolicarboxílicos etilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético (EDTA) y dietilentriamina-N,N,N',N'',N''-pentaacético (DTPA) en solución acuosa a 25°C y en KCl 3,0 M ( $M = \text{mol}/\text{dm}^3$ ) como medio iónico. El análisis de los datos potenciométricos mediante el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP, indica la formación de cantidades significativas de los complejos [VHL], [VL] y [V(OH)L]<sup>2-</sup> con el EDTA ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ ,  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$ ) y de los complejos [VH<sub>2</sub>L], [VHL], [VL]<sup>2-</sup> y [V(OH)L]<sup>3-</sup> con el DTPA (DTPA,  $\text{H}_3\text{L}$ ). Las respectivas constantes de estabilidad de los complejos formados fueron determinadas.

**Palabras clave:** Ácidos aminopolicarboxílicos; constantes de estabilidad; complejos de V(III); equilibrios en solución; especiación.

## Vanadium(III) complexes in aqueous solution with the aminopolycarboxylic acids EDTA and DTPA

### Abstract

It was studied by means of electromotive forces measurements (*emf H*), the formation of the Vanadium(III) complexes with the aminopolycarboxylic acids ethylenediamine-N,N,N',N'-tetraacetic (EDTA) and diethylenetriamine-N,N,N',N'',N''-pentaacetic (DTPA) in aqueous solution at 25°C and in 3.0 M ( $M = \text{mol}/\text{dm}^3$ ) KCl as ionic media. The analysis of the potentiometric data by means of the least-squares computational program LETAGROP, indicates the formation of significant quantities of the complexes [VHL], [VL] and [V(OH)L]<sup>2-</sup> with EDTA ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ ,  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$ ) and the complexes [VH<sub>2</sub>L], [VHL], [VL]<sup>2-</sup> and [V(OH)L]<sup>3-</sup> with DTPA (DTPA,  $\text{H}_3\text{L}$ ). The respective stability constants of the complexes formed were determined.

**Key words:** Aminopolycarboxylic acids; solution equilibria; speciation; stability constants; V(III) complexes.

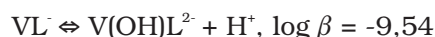
\* Autor para la correspondencia. E-mail: vitolubes@hotmail.com /lubesv@usb.ve.

## 1. Introducción

Los estudios de formación de complejos de vanadio(III) ha tenido mucha importancia recientemente, debido a las posibles aplicaciones de estos compuestos como agentes miméticos de la insulina oral, así como por algunas aplicaciones anticancerígenas (1, 2).

Otro aspecto importante ha sido la observación en la naturaleza de ciertos organismos marinos invertebrados llamados ascidias (v. gr., *Phallusia mammillata*) que acumulan vanadio en su sangre (3). Lo más interesante es que estos animales acumulan vanadio con el estado de oxidación +3, que supuestamente debería ser muy inestable. Ello ha atraído la atención de muchos químicos bioinorgánicos, para tratar de entender la función de los complejos de vanadio(III) en la bioquímica de las ascidias, pero hasta el día de hoy, no se conoce ha ciencia cierta cual es la función del V(III) en estos organismos marinos (3).

Schwarzenbach y Sandera (4), estudiaron la formación de complejos del sistema V(III)-EDTA, y supusieron la formación de las especies  $[VL]$  y  $[V(OH)L]^2$ , con los siguientes valores de las constantes de formación:



mientras que, el sistema V(III)-DTPA, no ha sido reportada su especiación anteriormente (5), siendo este trabajo el primer reporte de la especiación de este sistema.

Con este trabajo queremos conocer las especies que se forman en solución entre el ion V(III) y los ácidos aminopolicarboxílicos etilendiamino-N,N,N',N'-tetraacético (EDTA) y dietilentriamina-N,N,N',N'',N'''-pentaacético (DTPA), así como, conocer sus respectivas constantes de formación, como una contribución al conocimiento de la especiación química de estos sistemas en solución acuosa.

## 2. Materiales y Métodos

El  $VCl_3$  (Merck p.a) y los ácidos aminopolicarboxílicos  $Na_2H_2EDTA \cdot 2H_2O$  (Merck p.a) y DTPA (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 triple destilada y todas contienen KCl (Merck p.a) 3,0 M ( $M = \text{mol/dm}^3$ ) como medio iónico. La solución de KOH fue estandarizada empleando ftálato ácido de potasio (Merck p.a) empleando fenolftaleína como indicador. Para prevenir la hidrólisis de la disolución madre de  $VCl_3$ , ésta contenía HCl 200 mM ( $\text{mM} = \text{mmol/dm}^3$ ) y fue mantenida en atmósfera de  $H_2$  en presencia de una malla de Pt-platinado (6, 7), a fin de evitar su oxidación a V(IV).

Las titulaciones potenciométricas fueron realizadas en atmósfera inerte burbujeando Ar (GIV) dentro del vaso de reacción, el cual consiste en un recipiente de paredes dobles que fue mantenido a 25°C haciendo circular agua termostatzada por las paredes externas del rector. Las medias fueron realizadas empleando un potenciómetro PHM-64 Radiometer y utilizando un electrodo de vidrio Radiometer GK2401C con referencia interna. Las medidas de  $emf(H)$  se realizaron mediante la siguiente pila: REF//S/EV, donde EV representa el electrodo de vidrio; S, la disolución en equilibrio y REF, representa la semicelda de referencia.

A 25°C el potencial (mV) de la pila anterior viene dado por la ecuación de Nernst:  $E = E^\circ + 59,16 \log h + j \cdot h$ ; siendo  $E^\circ$  es el potencial estándar de la pila y  $j$  una constante relacionada con el potencial de difusión de unión líquida //.

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 las constantes de acidez de los ligandos, en la segunda etapa se añadió una cantidad pesada del li-

gando, se añadió una cantidad conocida de ácido fuerte y esta mezcla fue entonces titulada con KOH de concentración conocida. La segunda etapa para los sistemas H<sup>+</sup>-V(III)-Ligando, consistió en añadir una cantidad pesada del ligando y una alícuota de la disolución madre de V(III), y posteriormente se tituló esta mezcla con base fuerte. Las medidas fueron realizadas empleando una concentración total de metal **B** = 2,3 mM y relaciones Ligando/metal **R** de 1/2, 1/1 y 2/1.

### 2.1 Tratamiento de los datos

Los datos experimentales fueron analizados mediante la versión NERNST/LETA (8) del programa de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP (9). Los datos pueden expresarse en términos de las funciones de formación  $Z_B(pH, \mathbf{H}, \mathbf{B}, \mathbf{HL})$  para el sistema H<sup>+</sup>-V(III)-Ligando, donde  $Z_B$  representan el número promedio de moles de protones disociados por mol de metal, de acuerdo a la ecuación [1], siendo **H**, **B** y **HL** las concentraciones totales (analíticas) de H<sup>+</sup>, V(III) y ligando, respectivamente y  $k_w$ , el producto iónico del agua, y  $h$  representa la concentración de protones en equilibrio.

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

El criterio de ajuste consistió en minimizar las sumas de mínimos cuadrados [2], donde  $Z_B^*$  representa a los respectivos valores calculados

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

según la función [3]. La bondad del ajuste se aprecia al conseguir

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

el modelo  $(p, q, r, \beta_{pqr})_{nk}$ , que dé el menor valor de las sumas de mínimos cuadrados [2] o bien, de la dispersión [4],

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

donde  $n$  es el número de puntos experimentales y  $nk$  el número de especies, respectivamente.

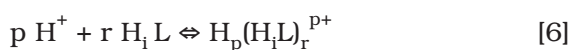
En el caso de los sistemas H<sup>+</sup>-ligando se utilizó la función [5], donde  $Z_c$  representa el número medio de moles de protones disociados por mol de ligando.

$$Z_c = (h - \mathbf{H} - k_w h^{-1}) / \mathbf{HL} \quad [5]$$

## 3. Resultados y Discusión

### 3.1. Constantes de acidez de los ligandos EDTA y DTPA.

Los valores de las constantes de acidez de los ligandos estudiados vienen dados según la reacción general [6]:

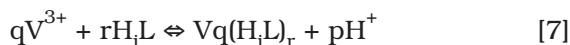


donde  $\text{H}_i \text{L}$  representa la forma abreviada del ligando, siendo  $i = 2$ , para el EDTA e  $i = 5$  para el DTPA (se omiten las cargas por brevedad).

En la Tabla 1 se resumen los valores de las constantes de acidez de los ligandos estudiados, los cuales están de acuerdo con los valores reportados en la bibliografía para el mismo medio iónico y temperatura [5].

### 3.2. Constantes de formación de los complejos de V(III) con EDTA y DTPA

Los datos potenciométricos del sistema H<sup>+</sup>-V(III)-Ligandos fueron analizados considerando la reacción general [7]:



donde  $\text{H}_i \text{L}$  representa los ligandos Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>EDTA ( $i = 2$ ) y DTPA ( $i = 5$ ), y la carga del complejo fue omitida por brevedad.

En la Figura 1 se muestran los resultados en la forma  $Z_B(pH)$  del sistema H<sup>+</sup>-V(III)-EDTA.

El análisis de los datos mediante el programa computacional LETAGROP [8, 9], nos

Tabla 1  
Constantes de acidez ( $\text{Log } \beta_{p,r}$ ) de los ligandos EDTA y DTPA estudiados en KCl 3,0 M a 25°C.

Ligando	Reacción	Log $\beta$	Equilibrio	pK <sub>i</sub>
DTPA	$\text{H}_5\text{L} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{L}^- + \text{H}^+$	-2,03(3)	$\text{H}_5\text{L} / \text{H}_4\text{L}^-$	2,03(3)
	$\text{H}_5\text{L} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{L}^{2-} + 2\text{H}^+$	-4,79(2)	$\text{H}_4\text{L}^- / \text{H}_3\text{L}^{2-}$	2,76(3)
	$\text{H}_5\text{L} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{L}^{3-} + 3\text{H}^+$	-9,41(3)	$\text{H}_3\text{L}^{2-} / \text{H}_2\text{L}^{3-}$	4,62(3)
	$\text{H}_5\text{L} \rightleftharpoons \text{HL}^{4-} + 4\text{H}^+$	-17,97(3)	$\text{H}_2\text{L}^{3-} / \text{HL}^{4-}$	8,56(3)
	$\text{H}_5\text{L} \rightleftharpoons \text{L}^{5-} + 5\text{H}^+$	-28,00(4)	$\text{HL}^{4-} / \text{L}^{5-}$	10,03(4)
	Dispersión $\sigma$ ( $Z_c$ )	0,028		
	N° de experimentos	2		
	N° de puntos	127		
	Intervalo pH	1,8 – 10,7		
	Ligando (mM)	1-2		
EDTA	$\text{H}_2\text{L}^{2-} \rightleftharpoons \text{HL}^{3-} + \text{H}^+$	-6,66(3)	$\text{H}_4\text{L} / \text{H}_3\text{L}^-$	2,09(3)
	$\text{H}_2\text{L}^{2-} \rightleftharpoons \text{L}^{4-} + 2\text{H}^+$	-16,61(4)	$\text{H}_3\text{L}^- / \text{H}_2\text{L}^{2-}$	2,39(3)
	$\text{H}_2\text{L}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{L}^-$	2,39(3)	$\text{H}_2\text{L}^{2-} / \text{HL}^{3-}$	6,66(3)
	$\text{H}_2\text{L}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_4\text{L}$	4,48(2)	$\text{HL}^{3-} / \text{L}^{4-}$	9,95(4)
	Dispersión $\sigma$ ( $Z_c$ )	0,033		
	N° de experimentos	2		
	N° de puntos	152		
	Intervalo pH	1,6 – 10,9		
	Ligando (mM)	2 - 3		

El N° entre paréntesis indica 3 veces la desviación estándar.

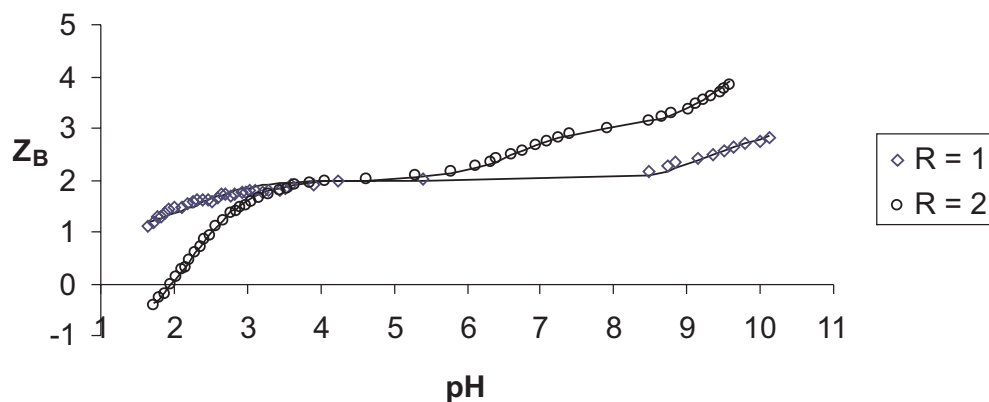


Figura 1. Datos de  $Z_B(\text{pH})$  del sistema  $\text{H}^+ - \text{V(III)} - \text{EDTA}$ .

indica la formación de los complejos [VHL], [VL] y  $[V(OH)L]^{2-}$  con el EDTA. En la Tabla 2 se resumen los valores de las constantes de formación de este sistema.

En la Figura 2 se presenta el diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$ -V(III)-EDTA, para  $B = 2$  mM y una relación ligando/V(III)  $R = 1/1$ . Se aprecia que el complejo ácido [VHL] predomina a valores de  $pH = 2$ , el complejo [VL], predomina en el

intervalo de de  $pH$  de 4 a 8 y el complejo  $[V(OH)L]^{2-}$ , predomina a un  $pH > 10$ .

A continuación, en la Figura 3 se muestran los resultados  $Z_b(pH)$  del sistema  $H^+$ -V(III)-DTPA. El análisis de los datos potenciométricos nos indican la formación de los complejos  $[VH_2L]$ ,  $[VHL]^-$ ,  $[VL]^{2-}$  y  $[V(OH)L]^{3-}$ .

En la Tabla 3 se resumen los valores de las constantes de formación del sistema  $H^+$ -V(III)-DTPA.

En la Figura 4 se presenta el diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$ -V(III)-DTPA, para  $B = 2$  mM y una relación ligando/V(III)  $R = 1/1$ . Se aprecia que el complejo ácido  $[VH_2L]$  predomina a valores de  $pH < 2$ , el complejo [VHL] predomina a  $pH = 2,5$ , el complejo  $[VL]^{2-}$  predominan en el rango  $5 < pH < 9$  y el complejo  $[V(OH)L]^{3-}$  se forma en menor extensión a  $pH > 9$ .

Si observamos los resultados previamente reportados en la literatura, vemos que el primer reporte realizado por Schwarzenbach y Sandera (4) del sistema V(III)-EDTA supone la formación de los complejos [VL] y  $[V(OH)L]^{2-}$ . Por otro lado, Kristine y Shepherd (10), habían propuesto como modelo de formación de complejos para este sistema, la formación de las especies [VL]<sup>-</sup>,  $[V(OH)L]^{2-}$  y una especie dimérica  $[LVOVL]^{4+}$  a partir de la interpretación de los datos espectrofotométricos. Shimoi y colaboradores (11), reporta la estructura obtenida por di-

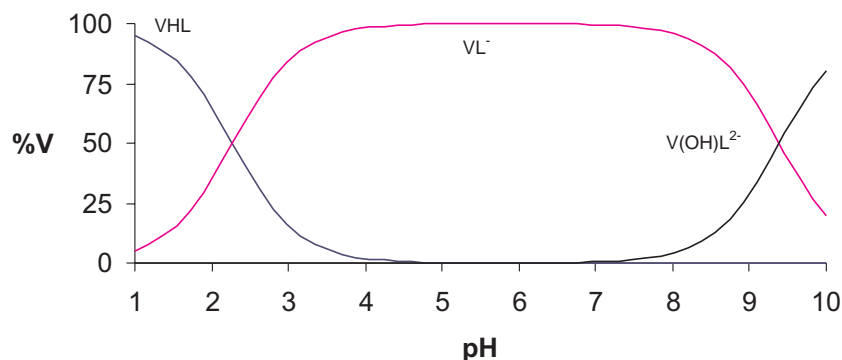


Figura 2. Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+$ -V(III)-EDTA para  $B = 2$  mM y  $R = 1$ .

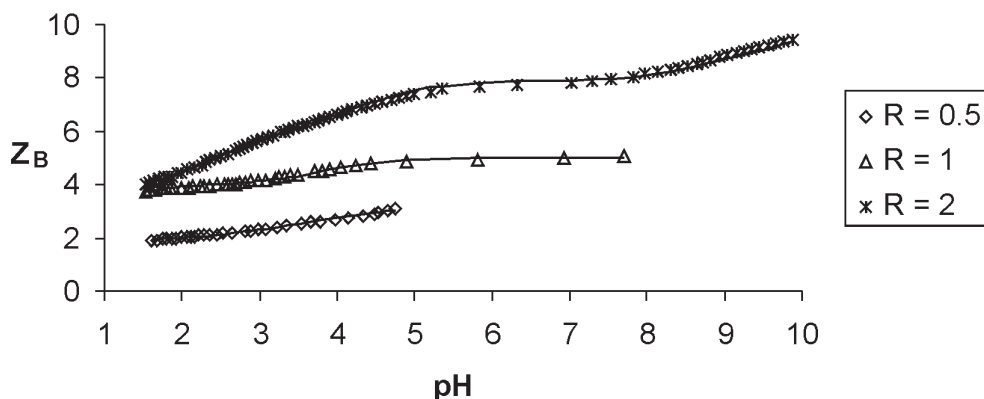


Figura 3. Datos de  $Z_B(pH)$  del sistema  $H^+ - V(III) - DTPA$ .

Tabla 3  
Constantes de formación ( $\text{Log } \beta_{p,q,r}$ ) del sistema  $H^+ - V(III) - DTPA$  (KCl 3,0 M a 25°C)

Reacción	$\text{Log } \beta_{p,q,r}$
$V^{3+} + H_5L \rightleftharpoons VH_2L + 3H^+$	1,63(7)
$V^{3+} + H_5L \rightleftharpoons VHL + 4H^+$	0,63(3)
$V^{3+} + H_5L \rightleftharpoons VL^{2-} + 5H^+$	-3,19(4)
$V^{3+} + H_5L + H_2O \rightleftharpoons V(OH)L^{3-} + 6H^+$	-13,7(2)
Dispersión $\sigma(Z_B)$	0,058
N° de experimentos	9
N° de puntos	426
intervalo pH	1,6-10,37
Ligando (mM)	1,18-4,71
Metal (mM)	2,3

El N° entre paréntesis indica 3 veces la desviación estándar.

fracción de rayos X del complejo  $Na[V(EDTA)(H_2O)].3H_2O$ , en el cual se tiene un complejo de V(III) heptacoordinado, donde el EDTA actúa como ligando hexadentado y la séptima posición de coordinación es ocupada por una molécula de agua. Debido a la controversia planteada por Kristine y Shepherd acerca de la formación de un complejo dimérico con el EDTA, Kan Kanamori y

colaboradores (12), estudiaron la formación de complejos de V(III) con una gran variedad de ácidos aminopolicarboxílicos, llegaron a la conclusión que Kristine y Sheperd (10), habían interpretado erróneamente los datos espectrofotométricos, y propusieron que con el EDTA no se forma el complejo dimérico  $LVOVL^{4-}$ . Con los resultados obtenidos en el presente trabajo, logramos corroborar la inexistencia de la formación de dicho complejo en solución acuosa.

Sobre las posibles estructuras de los complejos formados en disolución acuosa, podemos decir que, el complejo  $[VHL]$ , el ligando EDTA actúa como ligando pentadentado, manteniendo uno de los grupos carboxílicos protonados, el complejo  $[VL]$ , el EDTA actúa como ligando hexadentado, coordinándose al V(III) a través de los 2 grupos aminos y los cuatro grupos carboxílicos, y considerando la estructura de rayos X del complejo  $Na[V(EDTA)(H_2O)].3H_2O$  (11), la molécula de agua coordinada al vanadio(III) se hidroliza y da lugar a la formación de la especie  $[V(OH)L]^{2-}$ .

Al igual que con el EDTA, con el DTPA no observamos la formación de ningún complejo oxodimero, esto está de acuerdo con la observación de Kan Kanamori (13), mediante la cual, considera, basado en los análisis del espectro de absorción molecular y en las medidas del tiempo de relajación de spin de  $^1H$  RMN, que con el V(III), el DTPA actúa

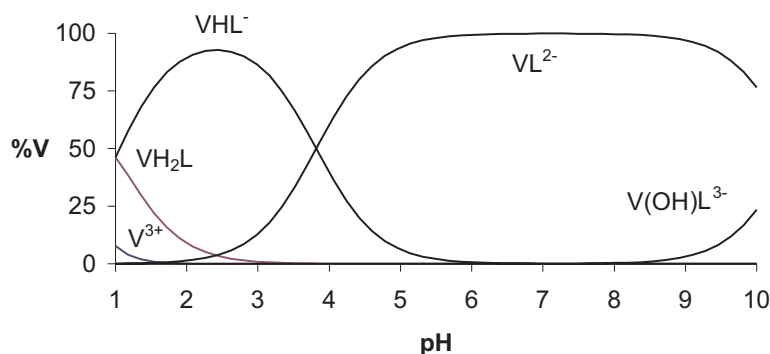
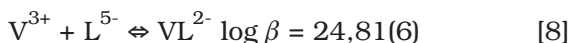


Figura 4. Diagrama de distribución de especies del sistema  $H^+ - V(III) - DTPA$  para  $B = 2 \text{ mM}$  y  $R = 1$ .

como ligando hexadentado y forma un complejo heptacoordinado con este ligando. Esta suposición la podemos corroborar si consideramos el valor de la constante de equilibrio para la reacción [8]:



tomando en cuenta que la reacción similar con el EDTA tiene un valor del logaritmo de la constante de 25.63(5) (presente trabajo), lo cual nos indica un similar modo de coordinación del DTPA. Las evidencias reportadas por Kanamori y colaboradores (12), indica que con el DTPA el complejo formado con vanadio(III) puede tener de 1 a 2 moléculas de agua coordinadas en la esfera de coordinación en solución acuosa, además, de un grupo carboxílico protonado que no se coordina al metal. Por lo cual podemos decir, que la especie  $[VH_2L]$  es un complejo heptacoordinado, donde el DTPA actúa como ligando pentadentado y mantiene dos grupos carboxílicos protonados, probablemente en el complejo  $[VHL]^-$  el ligando actúa como ligando hexadentado manteniendo uno de los grupos carboxílicos protonados, igualmente ocurre con el complejo  $[VL]^{2-}$ , como ya hemos dicho y que en el complejo  $[V(OH)L]^{3-}$ , el ligando actúa como ligando hexadentado y una molécula de agua que esta coordinada al vanadio(III) se hidroliza para dar lugar a la formación de este complejo.

En cuanto a la formación de complejos heptacoordinados con ácidos aminopolicar-

boxílicos como el EDTA y el DTPA. Kan Kanamori (13), señala que esto es debido al pequeño tamaño del anillo quelato de cinco miembros que forman estos ligandos, mientras que con ligandos que pueden formar anillos quelatos de 6 miembros como 1,3-pdta (1,3-propanodiamina-N,N,N',N' tetraacetato), eddda (1,2-etanodiamina-N,N'-diacetato-N,N'-dipropionato) se forman complejos hexacoordinados debido al incremento del tamaño del anillo quelato.

#### 4. Conclusiones

Se lograron determinar las constantes de formación de los complejos de V(III) con los ácidos aminopolicarboxílicos EDTA y DTPA. En el sistema  $H^+ - V(III) - EDTA$  el modelo que mejor ajusto los datos potenciométricos incluye a las especies  $[VHL]$ ,  $[VL]$  y  $[V(OH)L]^{2-}$  ( $Na_2H_2EDTA$ ,  $H_2L^{2-}$ ). Y con el sistema  $H^+ - V(III) - DTPA$  el modelo que mejor ajusto los datos incluye a las especies  $[VH_2L]$ ,  $[VHL]^-$ ,  $[VL]^{2-}$  y  $[V(OH)L]^{3-}$  (DTPA,  $H_5L$ ).

#### Agradecimientos

Agradecemos al CDCH (UCV) por la subvención recibida (Proyecto B03.12.4562.1999) y (PG 03.12.4645.2000). Vito Lubes quiere agradecer al Decanato de Investigación y Desarrollo (DID) de la Universidad Simón Bolívar (USB), por el apoyo recibido (Proyecto CB-011-03-PN (S1-2003)).

### Referencias Bibliográficas

1. MELCHIOR M., RETTIG S.J., LIBOIRON B., THOMPSON K.H., YUEN V.G., MCNEILL J.H., ORVIG C. *Inorg Chem* 40: 4686-4690, 2001.
2. EVANGELOU A., KARKABOUNAS S., KALPOUSOS G., MALAMAS M., LIASKO R., STEFANOUD., VLAHOS A. T. *Cancer Lett* 119: 221-227, 1997.
3. CRANS D.C., SMEE J.J., GAIDAMAUSKAS E., YANG L. *Chem Rev* 104: 849-902, 2004.
4. SCHWARZENBACH G., SANDERA J. *Helv Chim Acta* 36:1089-1103, 1953.
5. MARTELL A.E., SMITH M., MOTOKAITIS R.J. *NIST Critical stability constants of metal complexes database*, US Department of Commerce, Gaithersburg, MD, 1993.
6. BRITO F. *An Fis Quím* 62B: 193-198, 1966.
7. MATEO S., BRITO F. *An Fis Quím* 64B: 115-137, 1968.
8. BRITO F., GONCALVES F. Proyecto n° S1-1228. CONICIT. Caracas, Venezuela, 1981.
9. ARNEK R., SILLÉN L.G., WARNQVIST B. *Arkiv Kemi* 31: 341-352, 1969.
10. KRISTINE F.J., SHEPHERD R.E. *J Am Chem Soc* 99: 6562-6570, 1977.
11. SHIMOI M., SAITO Y., OGINO H. *Chem Lett*: 1675-1678, 1989.
12. KANAMORI K., INO K., MAEDA H., MIYASAKI K., FUKAGAWA M., KUMADA J., EGUCHI T., OKAMOTO KEN-ICHI. *Inorg Chem* 33: 5547-5554, 1994.
13. KANAMORI K. *Coord Chem Rev* 237: 147-161, 2003.