

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

POSTGRADO EN QUÍMICA



***CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS
METÁLICOS DE VANADIO(V) CON ALGUNOS ACIDOS
AMINOPOLICARBOXÍLICOS***

Trabajo de Grado de Maestría presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela por Magíster en Educación, mención Enseñanza de la Química Margarita Cristina González Machín, para optar al título de Magíster Scientiarum, mención Química.

Tutor: Dra. Mary Lorena Araujo

Caracas – Venezuela

Marzo 2013



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
COMISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



Comisión de Estudios
de Postgrado

VEREDICTO

Quienes suscriben, miembros del jurado designado por el Consejo de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, para examinar el **Trabajo de Grado** presentado por: **MARGARITA CRISTINA GONZÁLEZ MACHIN** Cédula de identidad N° 9.956.075, bajo el título "**CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO DE LOS COMPLEJOS METÁLICOS DE VANADIO (V) CON ALGUNOS ÁCIDOS AMINOPOLICARBOXÍLICOS**", a fin de cumplir con el requisito legal para optar al grado académico de **MAGÍSTER SCIENTIARUM, MENCIÓN QUÍMICA**, dejan constancia de lo siguiente:

1.- Leído como fue dicho trabajo por cada uno de los miembros del jurado, se fijó el día 31 de Julio de 2013 a las 10:00 AM., para que la autora lo defendiera en forma pública, lo que ésta hizo en el Salón Beta, 3er. Piso de la Escuela de Química, mediante un resumen oral de su contenido, luego de lo cual respondió satisfactoriamente a las preguntas que le fueron formuladas por el jurado, todo ello conforme con lo dispuesto en el Reglamento de Estudios de Postgrado.

2.- Finalizada la defensa del trabajo, el jurado decidió **aprobarlo**, por considerar, sin hacerse solidario con la ideas expuestas por la autora, que se ajusta a lo dispuesto y exigido en el Reglamento de Estudios de Postgrado

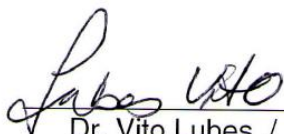
Para dar este veredicto, el jurado estimó que el trabajo examinado constituye un aporte valioso en el estudio de los compuestos de coordinación de vanadio (V) utilizando complexonas, específicamente CDTA, EGTA y DPTA, de las cuales existe poca información bibliográfica. En este estudio se demuestra que este tipo de ligandos forma complejos muy estables con el vanadio (V) lo que sería muy atractivo para el área de la química analítica y medicina.

Página 1 de 2



En fe de lo cual se levanta la presente ACTA, a los 31 días del mes de Julio del año 2013, conforme a lo dispuesto en el Reglamento de Estudios de Postgrado, actuó como Coordinadora del jurado la Dra. Mary Lorena Araujo.

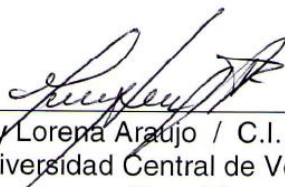
El presente trabajo fue realizado bajo la dirección de la Dra. Mary Lorena Araujo.



Dr. Vito Lubes / C.I. 12.259.725
Universidad Simón Bolívar



Dra. Marisol Ortega / C.I. 5.580.105
Universidad Central de Venezuela



Mary Lorena Araujo / C.I. 4.974.073
Universidad Central de Venezuela
Tutor(a)

VL/MO/MLA/cpg.-



RESUMEN

En el presente estudio se determinaron las constantes de acidez de los ligandos ácido *trans*-1,2-diaminociclohexano-*N,N,N',N'*-tetraacético **CDTA** (H_4C), ácido dietilentriamino-*N,N,N',N',N''*-pentacético **DTPA** (H_5C) y ácido etilenglicol-bis(2-aminoetileter)-*N,N,N',N'*-tetraacético **EGTA** (H_4C), y las constantes de formación para los sistemas H^+ -**V(V)**-**CDTA**, H^+ -**V(V)**-**DTPA** y H^+ -**V(V)**-**EGTA**. Todas las constantes se determinaron a través de medidas de $emf(H)$ a 25°C en KCl 3,0 M. Se empleó un procedimiento experimental en dos etapas, en la primera se valoró una alícuota de $\{H\}$ con $\{OH\}$ hasta alcanzar la neutralidad para determinar los parámetros E_o y J_H . En la segunda etapa, sin remover los electrodos, se añadió una cantidad pesada de los ligandos y se valoraron con $\{H\}$ el **CDTA** y **EGTA**; y el **DTPA** con $\{H\}$ y $\{OH\}$. En la segunda etapa, para los sistemas H^+ -**V(V)**-**CDTA**, H^+ -**V(V)**-**DTPA** y H^+ -**V(V)**-**EGTA**, se añadió al reactor una alícuota de $\{VO_3^-\}$ y una cantidad pesada del ligando ($R = \frac{1}{2}, 1$ y 2 para el **DTPA**; $R = 1, 2$ y 4 para el **CDTA**; y $R = 1$ y 2 para el **EGTA**) y se valoró con $\{H\}$. El tratamiento de los datos experimentales se realizó utilizando el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP. Los resultados obtenidos de las constantes de acidez para el **DTPA** son: $pK_{aH_7C^{2+}} = 0,7(2)$, $pK_{aH_6C^{+}} = 1,51(6)$, $pK_{aH_5C} = 2,34(7)$, $pK_{aH_4C} = 2,46(6)$, $pK_{aH_3C^{2-}} = 4,26(4)$, $pK_{aH_2C^{3-}} = 8,37(4)$, $pK_{aHC^{4-}} = 9,96(2)$. Para el **CDTA**: $pK_{aH_6C^{2+}} = 1,2(4)$, $pK_{aH_5C^{+}} = 1,50(7)$, $pK_{aH_4C} = 2,52(3)$, $pK_{aH_3C^{-}} = 3,25(2)$, $pK_{aH_2C^{2-}} = 6,25(3)$, $pK_{aHC^{3-}} = 11,91(2)$. Para el **EGTA**: $pK_{aH_6C^{2+}} = 1,52(4)$, $pK_{aH_5C^{+}} = 2,07(4)$, $pK_{aH_4C} = 2,35(3)$, $pK_{aH_3C^{-}} = 3,57(3)$, $pK_{aH_2C^{2-}} = 9,22(6)$, $pK_{aHC^{3-}} = 9,69(4)$. Es importante mencionar que en el

sistema $\text{H}^+\text{-VO}_2^+\text{-DTPA}$ se encontraron las especies mononucleares $[\text{HVO}_2\text{C}]^{3-}$, $[\text{H}_2\text{VO}_2\text{C}]^{2-}$, $[\text{H}_3\text{VO}_2\text{C}]^-$, $[\text{H}_4\text{VO}_2\text{C}]$ y las especies dinucleares $[\text{H}(\text{VO}_2)_2\text{C}]^{2-}$, $[\text{H}_2(\text{VO}_2)_2\text{C}]^-$, $[\text{H}_3(\text{VO}_2)_2\text{C}]$ con las siguientes constantes de estabilidad: $\beta_{111} = 10^{20,35(6)}$, $\beta_{211} = 10^{25,53(3)}$, $\beta_{311} = 10^{28,72(3)}$, $\beta_{411} = 10^{30,76(3)}$, $\beta_{121} = 10^{27,35(7)}$, $\beta_{221} = 10^{30,70(6)}$, $\beta_{321} = 10^{32,63(1)}$. Para el sistema $\text{H}^+\text{-VO}_2^+\text{-CDTA}$ las especies mononucleares $[\text{HVO}_2\text{C}]^{2-}$, $[\text{H}_2\text{VO}_2\text{C}]^-$, $[\text{H}_3\text{VO}_2\text{C}]$, $[\text{H}_4\text{VO}_2\text{C}]^+$ y $[\text{H}_5\text{VO}_2\text{C}]^{2+}$ y la especie dinuclear $[\text{H}_2(\text{VO}_2)_2\text{C}]$ con las constantes de estabilidad $\beta_{111} = 10^{19,2(1)}$, $\beta_{211} = 10^{23,5(1)}$, $\beta_{311} = 10^{27,20(3)}$, $\beta_{411} = 10^{29,71(4)}$, $\beta_{511} = 10^{31,97(2)}$ y $\beta_{221} = 10^{28,9(1)}$ respectivamente. En el caso del sistema $\text{H}^+\text{-VO}_2^+\text{-EGTA}$ las especies mononucleares $[\text{H}_2\text{VO}_2\text{C}]^-$, $[\text{H}_3\text{VO}_2\text{C}]$ y la especie dinuclear $[\text{H}_2(\text{VO}_2)_2\text{C}]$ presentan las constantes de estabilidad, $\beta_{211} = 10^{25,79(3)}$, $\beta_{311} = 10^{28,16(4)}$ y $\beta_{221} = 10^{29,6(2)}$.

*A mi esposo Eliseo Silva Bello por
el apoyo incondicional, tierno y
amoroso, que siempre me ha
brindado y a mi hija Génesis
Azuaje que ha sido siempre parte
de mi inspiración*

AGRADECIMIENTOS

- ❖ A ti Lorena, por toda la comprensión y apoyo que me brindaste durante los cursos impartidos y la permanencia en el laboratorio para la culminación de esta tesis.
- ❖ A Marisol Ortega, por sus orientaciones durante mi paso por el postgrado.
- ❖ A Karla Carbonell y José Daniel Martínez, quienes siempre me auxiliaron, cada vez que necesitaba un S.O.S con el LETRAGROP.
- ❖ A Oswaldo Maza y Aracelis Pamphile, por todo el apoyo que me dieron en la fase experimental.
- ❖ A ti Eliseo que siempre me diste aliento para culminar esta etapa de mi carrera profesional.
- ❖ A Diana Hernández que siempre me ha brindado oportunidades para crecer académicamente.
- ❖ A mi mamá que me ha apoyado toda la vida.
- ❖ A mi papá que siempre con tesón me inculcó el valor del trabajo y la perseverancia.
- ❖ A mi hija por el amor y la paciente espera durante largas horas, mientras realizaba este trabajo.
- ❖ A mis hermanos, sobrinos, cuñadas y ahijados que siempre me han valorado en su justa dimensión.

¡Gracias infinitas!

ÍNDICE GENARAL

	Pag
Resumen.....	ii
Símbolos.....	xiii
I. Introducción.....	1
I.1. Generalidades.....	2
I.2. Química del Vanadio(V)	5
I.3. Ligandos poliamonocarboxílicos	10
I.3.1. Ácido <i>trans</i>-1,2-diaminociclohexano-<i>N,N,N',N'</i>-tetraacético, (CDTA H₄C)	12
I.3.2. Ácido dietilentriamino-<i>N,N,N',N',N''</i>-pentacético, (DTPA H₅C)	14
I.3.3. Ácido etilenglicol-bis(2-aminoetileter)-<i>N,N,N',N'</i>-tetraacético, (EGTA H₄C)	16
II. Fundamento teórico	19
II.1. Escala de actividades	20
II.2. Constantes de estabilidad	22
II.3. Análisis de los datos en equilibrio	25
II.4. Medidas de fuerzas electromotrices	29
III. Objetivos.....	31
IV. Metodología experimental.....	33
IV.1. Reactivos y disoluciones	34
IV.2. Preparación de las disoluciones	35
IV.3. Equipos y materiales empleados	36
IV.4. Procedimiento experimental	38
IV.4.1. Sistemas H⁺-CDTA, H⁺-EGTA y H⁺-DTPA	38
IV.4.2. Sistemas, H⁺- VO₂⁺-DTPA, H⁺- VO₂⁺-EGTA y H⁺-VO₂⁺-CDTA	39
V. Resultados y Discusión	42
V.1. Determinación de las constantes de acidez de los ligandos. Sistemas H⁺-CDTA, H⁺-EGTA y H⁺-DTPA	43
V.2. Estudio de los sistemas , H⁺-VO₂⁺-CDTA, H⁺- VO₂⁺-EGTA y H⁺-VO₂⁺-DTPA	55
V.2.1. Sistemas H⁺-VO₂⁺-CDTA	55
V.2.2. Sistemas H⁺-VO₂⁺-EGTA	75
V.2.3. Sistemas H⁺- VO₂⁺-DTPA	83

VI. Conclusiones	98
V.II. Referencias Bibliográficas	103

ÍNDICE DE FIGURAS

		Pag
1	Diagrama de Pourbaix que muestra el dominio de los vanadatos V(V) a 25 °C	6
2	(a) Diagrama de distribución de especies del V(V) en medio ácido y (b) en medio alcalino	7
3	Carga por átomo de Vanadio, ζ , en función del pH la concentración total de V(V), B	8
4	Geometrías típicas de los complejos de Vanadio(V)	9
5	Estructura del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA)	10
6	Estructura del Ácido <i>trans</i> -1,2-diaminociclohexano- <i>N,N,N',N'</i> -tetraacético, (CDTA H ₄ C)	13
7	Estructura del Ácido dietilentriamino- <i>N,N,N',N',N''</i> -pentacético, (DTPA H ₅ C)	15
8	Estructura del Ácido etilenglicol-bis(2-aminoetileter)- <i>N,N,N',N'</i> -tetraacético, (EGTA H ₄ C)	17
9	Esquema del equipo empleado para realizar las medidas de $emf(H)$ de los sistemas H ⁺ -CDTA, H ⁺ -EGTA, H ⁺ -DTPA y de los sistemas H ⁺ - VO ₂ ⁺ -EGTA y H ⁺ - VO ₂ ⁺ -DTPA	369
10	Diagrama del equipo empleado para realizar la segunda etapa de las medidas de $emf(H)$ para el sistema H ⁺ - VO ₂ ⁺ -CDTA	38
11	Valores de θ_C para el sistema H ⁺ -CDTA (KCl 3,0 M; 25°C)	44
12	Valores de θ_C para el sistema H ⁺ -EGTA (KCl 3,0 M; 25°C)	45
13	Valores de θ_C para el sistema H ⁺ -DTPA (KCl 3,0 M; 25°C)	46
14	Diagrama de distribución de especies del sistema H ⁺ CDTA (H ₄ C) obtenido en KCl 3,0 M, 25°C y C = 5mM	48
15	Diagrama de distribución de especies del sistema H ⁺ EGTA (H ₄ C) obtenido en KCl 3,0 M, 25°C y C = 5mM	49

16	Diagrama de distribución de especies del sistema H^+DTPA (H_5C) obtenido en KCl 3,0 M, $25^\circ C$ y $C = 5mM$	50
17	Esquema de reacciones de desprotonación del DTPA	52
18	Datos $E(v)$ del sistema $H^+-VO_2^+-CDTA$ (KCl 3,0 M; $25^\circ C$), $R= 1, 2$ y 4	57
19	Datos $\theta_B(pH)$ del sistema $H^+-VO_2^+-CDTA$ (KCl 3,0 M; $25^\circ C$), $R= 1, 2$ y 4 .	57
20	Datos $\theta_C(pH)$ del sistema $H^+-VO_2^+-CDTA$ (KCl 3,0 M; $25^\circ C$), $R= 1, 2$ y 4 .	58
21	Datos $\theta_{Cl}(pH)$ del sistema $H^+-VO_2^+-CDTA$ (KCl 3,0 M; $25^\circ C$), $R= 1, 2$ y 4	58
22	Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-VO_2^+-CDTA$ (KCl 3,0 M; $25^\circ C$) $R= 1$	60
23	Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-VO_2^+-CDTA$ (KCl 3,0 M; $25^\circ C$) $R= 2$	61
24	Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-VO_2^+-CDTA$ (KCl 3,0 M; $25^\circ C$) $R= 4$	62
25	Estructura posible del complejo $[HVO_2C]^{2-}$ del sistema $H^+-VO_2^+-CDTA$ construida con el programa HyperChem 8.0. Átomos: C, N, O, H, V	63
26	Estructuras posibles del complejo $[H_2VO_2C]^-$ del sistema $H^+-VO_2^+-CDTA$ construida con el programa HyperChem 8.0. Átomos: C, N, O, H, V	64
27	Estructuras posibles del complejo H_3VO_2C del sistema $H^+-VO_2^+-CDTA$ construida con el programa HyperChem 8.0. Átomos: C, N, O, H, V	65
28	Estructuras posibles del complejo $[H_4VO_2C]^+$ del sistema $H^+-VO_2^+-CDTA$ construida con el programa HyperChem 8.0. Átomos: C, N, O, H, V	66
29	Estructuras posibles del complejo $[H_5VO_2C]^{2+}$ del sistema $H^+-VO_2^+-CDTA$ construida con el programa HyperChem 8.0. Átomos: C, N, O, H, V	67
30	Estructuras posibles del complejo $H_2(VO_2)_2C$ del sistema $H^+-VO_2^+-CDTA$ construida con el programa HyperChem 8.0. Átomos: C, N, O, H, V y puente N- R -N	68
31	Estructuras posibles del complejo $[(VO_2)_2C]^{2-}$ del sistema $H^+-VO_2^+-EDTA$ construida con el programa HyperChem 8.0 Átomos: C, N, O, H, V y puente N- R -N	69
32	Estructura por difracción de rayos X de los complejos a)	

	Na ₃ [VO ₂ EDTA].4H ₂ O y b) NH ₄ [VO ₂ (EDTAH ₂)].3H ₂ O	72
33	Diagrama de distribución de especies para el sistema H ⁺ -VO ₂ ⁺ -CDTA (KCl 3,0 M; 25 °C), $R = 1$	73
34	Diagrama de distribución de especies para el sistema H ⁺ -VO ₂ ⁺ -CDTA (KCl 3,0 M; 25 °C), $R = 0,83$	73
35	Diagrama de distribución de especies para el sistema H ⁺ -VO ₂ ⁺ -CDTA (KCl 3,0 M; 25 °C), $R = 0,5$	74
36	Diagrama de distribución de especies del sistema H ⁺ -VO ₂ ⁺ -CDTA (KCl 3,0 M, 25 °C), para $R = 0,5$, considerando sólo el dímero H ₂ (VO ₂) ₂ C, los <i>decavanadatos</i> y los <i>metavanadatos</i>	75
37	Datos de $\theta_C(pH)$ del sistema H ⁺ -VO ₂ ⁺ -EGTA (KCl 3,0 M; 25 °C), $R = 1$ y 2	77
38	Datos de $\theta_{Cf}(pH)$ del sistema H ⁺ -VO ₂ ⁺ -EGTA (KCl 3,0 M; 25 °C), $R = 1$ y 2	77
39	Datos de $\theta_B(pH)$ del sistema H ⁺ -VO ₂ ⁺ -EGTA (KCl 3,0 M; 25 °C), $R = 1$ y 2	78
40	Datos de $\theta_{Bf}(pH)$ del sistema H ⁺ -VO ₂ ⁺ -EGTA (KCl 3,0 M; 25 °C), $R = 1$ y 2	78
41	Diagrama de distribución de especies del sistema H ⁺ -VO ₂ ⁺ -EGTA ⁻ (KCl 3,0 M; 25 °C), $R = 1$	79
42	Diagrama de distribución de especies del sistema H ⁺ -VO ₂ ⁺ -EGTA ⁻ (KCl 3,0 M; 25 °C), $R = 2$	80
43	Estructuras posibles del complejo [H ₂ VO ₂ C] ⁻ del sistema H ⁺ -VO ₂ ⁺ -EGTA construida con el programa gaussview5	81
44	Estructuras posibles del complejo H ₃ VO ₂ C del sistema H ⁺ -VO ₂ ⁺ -EGTA construida con el programa gaussview5	82
45	Estructuras posibles del complejo H ₂ (VO ₂) ₂ C del sistema H ⁺ -VO ₂ ⁺ -EGTA construida con el programa gaussview5	83
46	Función $\theta_B(pH)$ del sistema H ⁺ -VO ₂ ⁺ -DTPA (KCl 3,0 M; 25 °C), $R = \frac{1}{2}$, 1 y 2	85

47	Función $\theta_{Bf}(pH)$ del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$ (KCl 3,0 M; 25 °C), $R = \frac{1}{2}$, 1 y 2	86
48	Función $\theta_C(pH)$ del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$ (KCl 3,0 M; 25 °C), $R = \frac{1}{2}$, 1 y 2	86
49	Función $\theta_{Cf}(pH)$ del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$ (KCl 3,0 M; 25 °C), $R = \frac{1}{2}$, 1 y 2.....	87
50	Función potencial vs volumen del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$ (KCl 3,0 M; 25 °C), $R = \frac{1}{2}$, 1 y 2	87
51	Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA^-$ (KCl 3.0 M, 25 °C), $R = \frac{1}{2}$	88
52	Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA^-$ (KCl 3.0 M, 25 °C), $R = 1$	89
53	Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA^-$ (KCl 3.0 M, 25 °C), $R = 2$	89
54	Estructura posible del complejo $[H_2VO_2C]^{2-}$ del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$ construida con el programa ACDLABS 12.0. Átomos C, N, O, H, V	90
55	Estructuras posibles del complejo $[HVO_2C]^{3-}$ del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$ construida con el programa ACDLABS 12.0. Átomos C, N, O, H, V	91
56	Estructuras posibles del complejo $[H_3VO_2C]^-$ del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$ construida con el programa ACDLABS 12.0. Átomos C, N, O, H, V	92
57	Estructuras posibles del complejo H_4VO_2C del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$ construida con el programa ACDLABS 12.0. Átomos C, N, O, H, V	93
58	Estructura posible del complejo $[H(VO_2)_2C]^{2-}$ del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$ construida con el programa ACDLABS 12.0. Átomos C, N, O, H, V	94
59	Estructura posible del complejo $[H_2(VO_2)_2C]^-$ del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$ construida con el programa ACDLABS 12.0. Átomos C, N, O, H, V	94
60	Estructura posible del complejo $H_3(VO_2)_2C$ del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$ construida con el programa ACDLABS 12.0. Átomos C, N, O, H, V	95
61	Estructura de los ligandos DTPA, CDTA y EDTA	96

ÍNDICE DE TABLAS

		Pag
1	Valores de pK_{ai} para el sistema H^+ -CDTA reportado en la bibliografía	14
2	Valores de pK_{ai} para el sistema H^+ -DTPA reportado en la bibliografía	16
3	Valores de pK_{ai} reportado en la bibliografía para el sistema H^+ -EGTA	18
4	Reactivos y disoluciones empleadas	34
5	Constantes de acidez en términos de los β_{p0r} y pKa de los ligandos CDTA, EGTA y DTPA estudiados en KCl 3,0 M, 25°C	47
6	Valores de pKa del 1,2,3-triaminopropano	51
7	Valores de pK_{ai} reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo para el ligando CDTA	53
8	Valores de pK_{ai} reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo para el ligando EGTA	53
9	Valores de pK_{ai} reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo para el ligando DTPA	54
10	Constantes de estabilidad en términos de $\log\beta_{pqr}$ para los complejos (p,q,r) del sistema H^+ - VO_2^+ -CDTA (KCl 3,0 M, 25°C)	56
11	Tabla comparativa de las constantes de estabilidad β_{pqr} de los complejos de los sistemas H^+ - VO_2^+ -CDTA y H^+ - VO_2^+ -EDTA	70
12	Constantes de estabilidad en términos de $\log\beta_{pqr}$ para los complejos (p,q,r) del sistema H^+ - VO_2^+ -EGTA (KCl 3.0 M, 25°C)	76
13	Constantes de estabilidad en términos de $\log\beta_{pqr}$ para los complejos (p,q,r) del sistema H^+ - VO_2^+ -DPTA (KCl 3,0 M, 25°C)	84
14	Tabla comparativa de las constantes de estabilidad en términos de $\log\beta_{pqr}$ de los complejos formados en los sistemas H^+ - VO_2^+ -CDTA, H^+ - VO_2^+ -DTPA, H^+ - VO_2^+ -EGTA y H^+ - VO_2^+ -EDTA obtenidos en este trabajo y H^+ - VO_2^+ -EDTA reportado en la bibliografía	95

SÍMBOLOS

H, B, C	concentraciones totales analíticas de protones, metal y ligando
h, b, c	concentraciones en equilibrio de protones, metal y ligando
H ₄ C	forma abreviada de los ligandos CDTA, EGTA
CDTA	ácido <i>trans</i> -1,2-diaminociclohexano- <i>N,N,N',N'</i> -tetraacético
EGTA	ácido etilenglicol-bis(2-aminoetileter)- <i>N,N,N',N'</i> -tetraacético
H ₅ C	forma abreviada del DTPA
DTPA	ácido dietilentriamino- <i>N,N,N',N',N''</i> -pentacético
{H}	disolución de ácido fuerte
{OH}	disolución de base fuerte
{mi}	medio iónico
{VO ₃ ⁻ }	disolución de metavanadato
M	mol.dm ⁻³
E	potencial de la pila REF//S/EV
<i>emf</i>	medidas de fuerzas electromotrices
EV	electrodo de vidrio
REF	semi pila de referencia
S, T	disoluciones de la celda de reacción y de la bureta
E ₀ , J _H	constantes de la ecuación de Nernst
<i>pK_{ai}</i>	-log ([H _{p-1} C] · h / [H _p C])
U	= Σ (θ - θ*) ² (suma de mínimos cuadrados)
σ(θ)	= U / (n-nk), n = n° de puntos y nk = n° de constantes de equilibrio
θ _B	número medio de protones asociados por mol de V(V)
φ _{pqr}	cociente de los coeficientes de actividad de la entidad de coordinación
I	fuerza iónica del medio

I. INTRODUCCIÓN

I.1. Generalidades

Por su importancia en sistemas biológicos, el vanadio ha sido estudiado con gran interés, el mismo se encuentra como elemento ultratraza en muchos organismos vivos,¹ inclusive en el hombre, donde no ha sido probado que sea esencial;² sin embargo, Thompson y Orvig³ mencionan que este elemento presenta un posible papel regulador en el metabolismo de la glucosa y de los lípidos. El vanadio es un bioelemento con ciertas peculiaridades, debido a que en su estado de oxidación más alto, V(V), tiene semejanza química y estructural con el fósforo, específicamente entre el vanadato y el fosfato; mientras que en sus estados de oxidación inferiores V(III) y V(IV) se comporta como un metal de transición típico.⁴

En animales, como pollos y ratas la deficiencia de vanadio causa alteraciones del metabolismo lipídico y en otros animales como las cabras, su déficit provoca abortos y disminución de producción de leche, anormalidades físicas y esqueléticas en los miembros y aumento de los niveles de glucosa sanguínea. En ratas los compuestos de vanadio regulan los niveles de hormona tiroidea en sangre y afectan el metabolismo de la glucosa y los lípidos, además tienen un efecto diurético y natriurético e inhiben la actividad de la Na^+/K^+ ATPasa en riñón, cerebro y corazón.¹ Por otra parte, algunas especies marinas de la familia de los *tunicados* parece incorporar el vanadio que se encuentra presente en el agua de mar, fundamentalmente en la forma del anión $[\text{H}_2\text{VO}_4]^-$ en las células a través de canales aniónicos.⁴

El vanadio tiene implicaciones ambientales debido a su emisión, sobre todo por los procesos de refinación del petróleo y las plantas de generación de energía que utilizan al

petróleo y el carbón como combustible. Estos procesos y otros como: el procesamiento del acero, la síntesis de polímeros y la producción de cerámicas⁵, donde se utiliza el vanadio, principalmente como V_2O_5 , aumentan los niveles de vanadio en la naturaleza.⁵ Aunque en los humanos, no se ha probado que el vanadio sea esencial, éstos se encuentran expuestos al mismo a través de la atmósfera contaminada. ⁵ El incremento en la exposición de los trabajadores a niveles tóxicos ha llamado la atención de los toxicólogos.¹ El vanadio entra en el organismo por inhalación, por el tracto gastrointestinal y la piel, y es específicamente almacenado en el hígado, riñón y huesos. ⁶

Desde el punto de vista bioquímico y fisiológico el vanadio, bajo la forma de vanadato, presenta un efecto inhibitor sobre la ATPasas ya que bloquea la actividad de varias ribonucleasa y fosfatasa, dentro de esta misma área se ha reconocido que el vanadio presenta efectos diuréticos y sobre la contracción del músculo cardíaco, así como efecto de potenciación y simulación de la actividad de la insulina, siendo éste un tema de gran interés, en farmacología. El vanadio(V) es más tóxico que el vanadio(IV) sin embargo, cabe destacar que un porcentaje elevado de vanadio se absorbe por la vía intestinal, de 3 a 4 veces más que el vanadio(IV)⁷ y es rápidamente excretado por la vía fecal.

El primer reporte sobre el uso de las sales de vanadio con características metaloterapéuticas apareció en 1899.³ Se descubrió que el vanadio(V), como vanadato, es un potente inhibidor enzimático, debido a la similitud en tamaño y carga entre los iones vanadato y fosfato. La reducción del vanadato a vanadilo en el citoplasma, revierte la inhibición de la ATPasa.

A mediados de los años 1980 los compuestos de vanadio ocuparon un lugar destacado, debido a su potente efecto farmacológico y a su interconversión fisiológica entre el catión

vanadilo y el anión vanadato.³ Una serie de estudios entre 1979 y 1980 demostraron la habilidad del *ortovanadato* de sodio Na_3VO_4 y del *metavanadato* de sodio NaVO_3 , así como del sulfato de vanadilo VOSO_4 , de presentar efectos biológicos insulino-miméticos de la captación de la glucosa y el metabolismo en el tejido adiposo *in vitro*. Estos resultados generaron un mayor interés por los compuestos de vanadio, Heyliger y col. en 1985,⁴ reportaron por primera vez un exitoso tratamiento con vanadato oral suministrado a ratas diabéticas insulino-deficientes. La concentración de glucosa en la sangre disminuyó sin cambios en la concentración de insulina, acreditando la habilidad del vanadato de imitar la actividad de la insulina *in vivo*.⁷

En este sentido, los compuestos de peroxovanadio son una clase muy poderosa de agentes insulino-miméticos que fueron descubiertos al combinar vanadato y peróxido de hidrógeno; dicha combinación dio como resultado una actividad sinérgica para producir efectos insulino-miméticos y activar el receptor de insulina tirosina quinasa.⁸ Alrededor de 1990 fueron sintetizados complejos de peroxovanadio(V) con heteroligandos policarboxílicos y aminopolicarboxílicos como modelos potenciales para la interacción del vanadio en varios ambientes biológicos. Más recientemente, una serie de complejos de oxiperoxovanadato que contenían aminoácidos coordinados, del tipo general $\text{K}_n[\text{VO}(\text{O}_2)_2\text{AA}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, donde AA = 1-aspargina, 1-fenilglicina, *D,L* –homocistina, fueron sintetizados, parcialmente caracterizados, y propuestos (pero no probados) como agentes miméticos de la insulina. Todos resultaron ser solubles en agua, higroscópicos, y sensibles a la luz y a la temperatura, previniendo muchos intereses en la terapia de la diabetes.⁸

Por otra parte, la estructura, estabilidad y labilidad de los compuestos de vanadio(V) forman parte importante en los mecanismos a través de los cuales estos compuestos actúan

en los sistemas biológicos, y en parte han contribuido en la interpretación de los mecanismos por los cuales los vanadatos imitan la acción de la insulina.⁹

Todo lo expresado anteriormente indica que una mejor comprensión de la química en disolución del vanadio, podría abrir nuevos horizontes tales como el uso mencionado de compuestos de vanadio como agentes miméticos de la insulina oral. En este sentido, el presente estudio de vanadio podría contribuir a la base de datos que sostiene la química en disolución acuosa del vanadio, en particular con el estado de oxidación (V) y con diversos ligandos, como los ácidos poliaminocarboxílicos.¹⁰

I.2. Química del vanadio (V)

El vanadio(V) posee la configuración de capa cerrada del argón. Sus disoluciones generalmente se preparan disolviendo el V_2O_5 en medio ácido o alcalino, ya que el mismo es poco soluble en agua.¹¹ El resultado de disolver el óxido anfótero V_2O_5 en un medio fuertemente básico es una disolución incolora, donde la especie dominante es el $[VO_4]^{3-}$. Al disminuir el *pH* la disolución pasa por una serie de colores más intensos, desde anaranjada a roja. Esta secuencia de colores indica la presencia de una serie complicada de condensaciones e hidrólisis en las que se forman iones tales como: $[V_2O_7]^{4-}$, $[V_3O_9]^{3-}$, $[V_4O_{12}]^{4-}$, $[HV_{10}O_{28}]^{5-}$ y $[H_2V_{10}O_{28}]^{4-}$, secuencia de acuerdo con la creciente acidez. La disolución fuertemente ácida es de color amarillo pálido¹² y contiene el ion $[VO_2(H_2O)_4]^+$, cuya forma abreviada es $[VO_2]^+$.

La naturaleza de los vanadatos(V) en disolución ha sido ampliamente investigada y considerada un tema muy complejo, debido a la gran cantidad de especies existentes **figura**

1, cuya constitución en muchos casos sigue siendo controversial, por las contradicciones de los resultados e interpretaciones obtenidas por diferentes métodos y autores.¹³

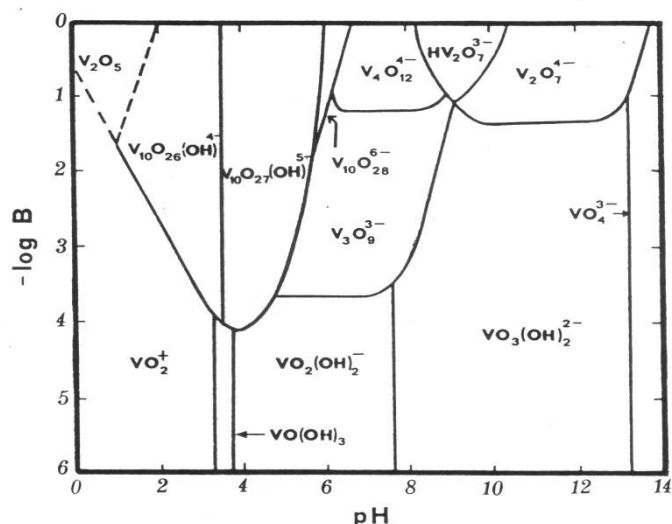


Figura 1. Diagrama de Pourbaix que muestra el dominio de los vanadatos(V) a 25 °C.¹³

Las discrepancias¹⁴ pudieran atribuirse a una sobreestimación de los datos conseguidos por métodos de huellas, al empleo incorrecto de puntos singulares obtenidos a partir de métodos monodimensionales, al uso de condiciones experimentales no estrictamente comparables por motivo de la evolución lenta del sistema a ciertas zonas de pH , o por el uso de medios iónicos de diversa composición, y finalmente al demérito en que se han tenido métodos tridimensionales, como el análisis de datos de $emf(H)$ por mínimos cuadrados, análisis de equilibrios,¹⁵⁻¹⁷ especialmente, en combinación con medidas de RMN (^{51}V).^{16,18}

En disoluciones muy diluidas ligeramente ácidas predominan, el catión pervanadilo $[VO_2(H_2O)_4]^+$ brevemente VO_2^+ ($pK_a = 3,2$ NaClO₄ 0,5 M),¹⁹ la molécula neutra HVO_3 ($pK_a = 3,8$, NaClO₄ 0,50 M)¹⁹ y el ion metavanadato VO_3^- ($pK_a = 7,7$, NaCl 0,5 M).²⁰

En medio ácido a neutro, se forman una serie de decavanadatos de color anaranjado intenso, **figuras 2a y 2b**, así como otros vanadatos, de diferente nuclearidad dependiendo del pH y de la concentración total de vanadio(V) en disolución.²¹

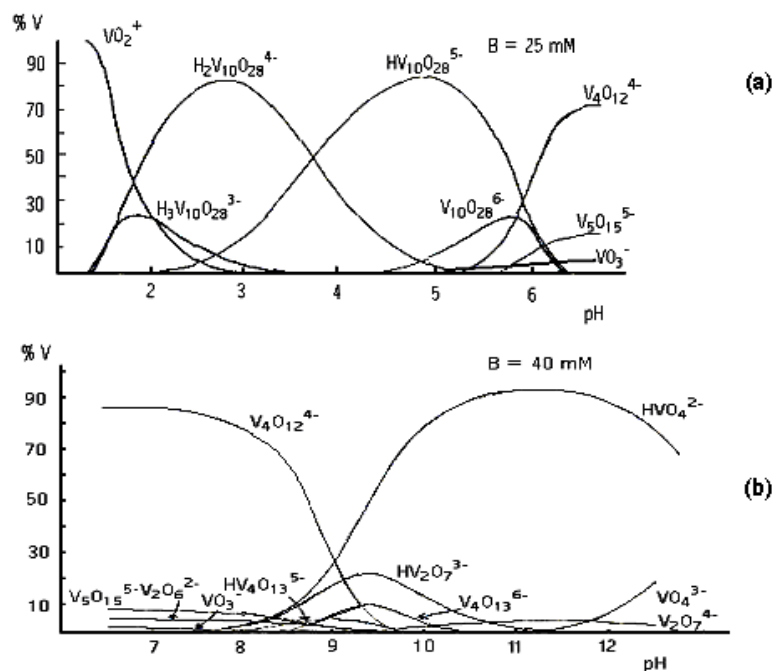


Figura 2. (a) Diagrama de distribución de especies del V(V) en medio ácido y (b) en medio alcalino.²¹

Sin embargo, en disoluciones concentradas, **figura 3**,^{22,23} donde se representa la carga por átomo de vanadio, ζ en función del pH para distintas concentraciones totales de metal **B**, se observan tres regiones bien diferenciadas, dos de equilibrios rápidos en medio ácido y alcalino respectivamente, separadas por una tercera de equilibrios lentos entre $-0,6 < \zeta < -1,0$ que se denomina región de inestabilidad.^{22,23} Se forman una serie de decavanadatos $[H_nV_{10}O_{28}]^{n-6}$ ($n = 0-3$) de color anaranjado intenso y en medio alcalino otros vanadatos de diferente nuclearidad, dependiendo del pH y **B**.^{16,24} A 40°C en la región de inestabilidad, también se forma el complejo $[HV_6O_{17}]^{9-}$.^{21,22}

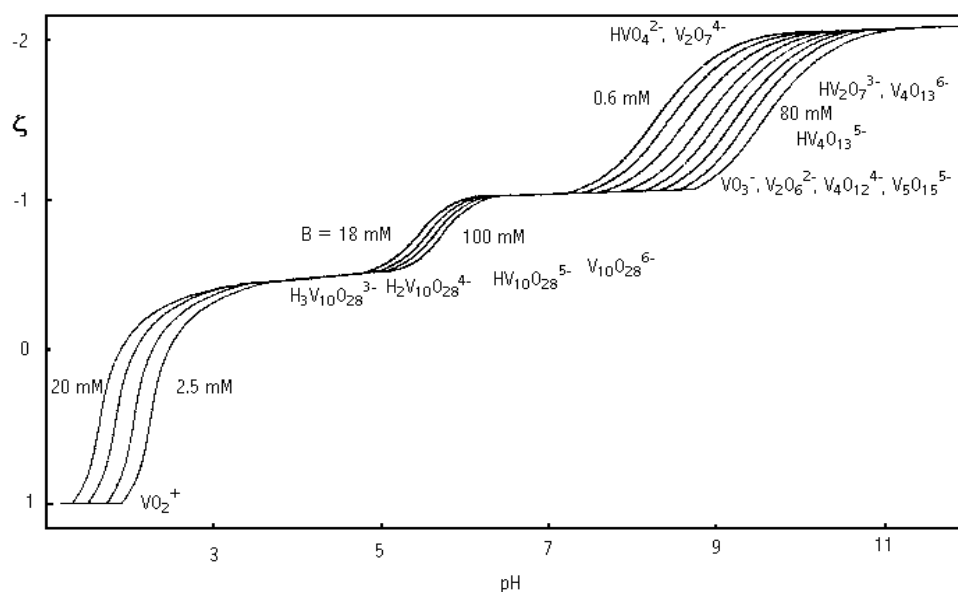


Figura 3. Carga por átomo de vanadio, ζ , en función del pH y la concentración total de $V(V)$, B .²¹

Por otro lado, al acidificar los vanadatos alcalinos para obtener los decavanadatos, se observa una coloración granate fugaz, claramente distinta del color anaranjado de éstos, que se ha podido estabilizar en mezclas agua-glicol a 20°C y aislar sales de tetrabutilamonio las cuales presuntamente contienen el agrupamiento $[V_{12}O_{33}]^{6-}$.²⁴

El vanadio(V) también puede formar heteropolianiones como el $[As^V V_{14}O_{42}]^{9-}$, polivanadatos de valencia mixta, como el ion $[V^V_3 V^{IV}_7 O_{18}]^{13-}$, peroxivanadatos como $[V(O_2)_3 Vbipy]^+$, así como complejos del ion VO_2^+ con ligandos típicos como el $[VO_2 Cl_4]^{3-}$, $[VO_2 EDTA]^{3-}$, $[VO_2(ox)_2]^{3-}$, los cuales son en general, menos estables que los correspondientes complejos con estados de oxidación inferiores. Por otra parte la formación de los vanadatos generalmente involucra reacciones de polimerización, donde se consume o

liberan H^+ u OH^- , a partir de una especie más sencilla, que puede tomarse como nivel de referencia H^+ .²¹

Desde el punto de vista de la química de coordinación, el vanadio es notablemente flexible. El vanadio(V) tiene requerimientos estereoquímicos no rígidos y puede formar complejos de coordinación con geometrías desde tetraédricas y octaédricas a bipirámide trigonal y pentagonal.²⁵ Sin embargo, debido a la estructura del ion VO_2^+ , los complejos más estables poseen geometrías como las mostradas en la **figura 4** con ligandos tridentados y tetradentados, respectivamente. Esta disposición del ion VO_2^+ , con los oxígenos en posición *cis*, formando un ángulo $\text{O} - \text{V} - \text{O} \approx 104^\circ$ y enlaces $\text{V} - \text{O}$ de $\approx 1.64 \text{ \AA}$, es típica de sistemas d^0 , ya que permite enlaces más estables que, por ejemplo, una estructura lineal.²⁶

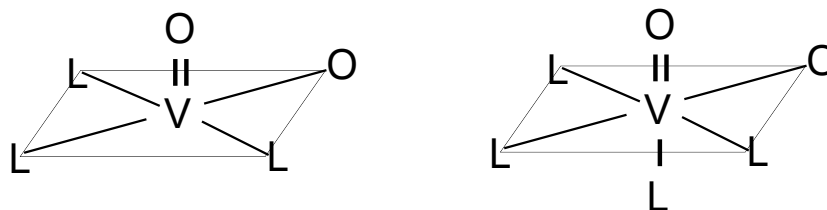


Figura 4. Geometrías típicas de los complejos de vanadio(V).²⁵

I.3. Ligandos poliaminocarboxílicos

En 1945 Schwartzenbach²⁵ sintetizó un importante grupo de ligandos multidentados a los que denominó complexonas, los cuales corresponden a una serie de aminoácidos artificiales, que contienen normalmente al menos un grupo ácido iminodiacético $N(CH_2COOH)_2$ o dos grupos ácidos aminoacéticos $NHCH_2COOH$.²⁶ Por lo tanto, los ácidos poliaminocarboxílicos presentan uno o más átomos de nitrógeno conectados a través de átomos de carbono a uno o más grupos carboxílicos, por lo que tienen varios protones ácidos, y varios nitrógenos básicos capaces de asociar a otro protón y formar una especie ácida H_5C^+ , por ejemplo. Uno de los ligandos pertenecientes a esta serie, que más ha sido estudiado, es el ácido etilendiaminotetracético, conocido comúnmente como EDTA, representado en la **figura 5**.

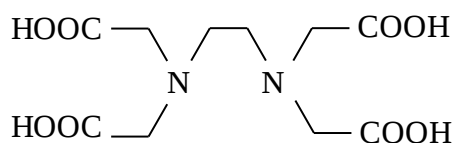


Figura 5. Estructura del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA).²⁶

La EDTA, es uno de los ligandos más estudiados dentro del grupo de las complexonas, éste al igual que sus derivados tienen la valiosa propiedad química de combinarse con iones metálicos polivalentes en disolución, para formar complejos coordinados cíclicos de anillo (no iónicos), solubles en agua y virtualmente no dissociables. Justamente la posibilidad de formar quelatos muy estables los hace interesantes para ser estudiados, con el objetivo de

determinar sus uso desde agente acomplejantes en diversas técnicas de separación, pasando por usos como estabilizantes de alimentos y usos farmacológicos, entre otros.

Entre los derivados del EDTA se encuentran los ácidos: *trans*-1,2-diaminociclohexano-*N,N,N',N'*-tetraacético (CDTA), dietilentriamino-*N,N,N',N',N''*-pentacético (DTPA) y etilenglicol-bis(2-aminoetileter)-*N,N,N',N'*-tetraacético (EGTA), los cuales son objeto de estudio en el presente trabajo de investigación.

Los compuestos de coordinación que se forman con estos ligandos suelen tener altos valores en sus constantes de estabilidad, debido al efecto acumulativo del grupo amino básico y de la alta carga negativa de los varios grupos carboxilato, así como también a la formación de numerosos quelatos estables de cinco miembros con el ion metálico.²⁶

La alta estabilidad de los complejos formados por los ligandos poliaminocarboxílicos tienen particular importancia en la biología y la medicina. Inicialmente, el campo de aplicación biomédica de las complexonas, fue en la terapia de quelación. Otra aplicación médica importante es en la resonancia magnética de imagen, ya que complejos de metales paramagnéticos incrementan el contraste de la imagen. Los primeros complejos utilizados clínicamente como agentes de contraste estaban basados en complejos de $[Gd(dtpa)]^{2-}$.²⁶

El uso de las complexonas se ha expandido a campos tales como: detergentes, textiles, procesamiento de papel,²⁹ en la industria farmacéutica y cosmética, para prevenir la formación de precipitados de metales insolubles o degradación catalítica, también como agentes suavizantes en el tratamiento de aguas y en equipos de transferencia de calor.²⁷

Además son ampliamente estudiadas y utilizadas para la movilización de metales pesados y radionúcleos en suelos contaminados. Debido a la alta solubilidad y estabilidad

de los compuestos de coordinación formados con las complexonas, se utilizan en la agricultura como componentes de los microfertilizantes.

La amplia e intensa aplicación de las complexonas requiere de datos de constantes de estabilidad confiables, para establecer modelos que permitan la predicción de importantes equilibrios tecnológicos, ambientales y farmacocinéticas.²⁶ Como las complexonas son resistentes a la biodegradación, los cálculos de las especies químicas basados en datos numéricos de equilibrios, son extremadamente importantes en la ciencia ambiental, agricultura, resonancia magnética de imagen, seguimiento de radiofármacos en el plasma sanguíneo y muchas otras aplicaciones.²⁶

Las complexonas (H_nC) son generalmente poco solubles en agua (pH 2-3) mientras sus sales de metales alcalinos presentan alta solubilidad a $pH > 4$. A $pH < 2$, todas las complexonas son capaces de formar especies con carga positiva altamente solubles, tales como H_6dtpa^+ . La solubilidad de todas las complexonas alcanza un mínimo entre el pH entre 1 y 4, esto causa considerables problemas de exactitud en las medidas de las constantes de protonación de las especies neutras H_nC y de los cationes $H_{n+1}C^+$.²⁶

1.3.1. Ácido *trans*-1,2-diaminociclohexano-*N,N,N',N'*-tetraacético CDTA (H_4C)

El ácido *trans*-1,2-diaminociclohexano *N,N,N',N'*-tetraacético, CDTA, de fórmula condensada $C_{14}H_{22}N_2O_8$) y masa molar 364,33 g/mol, presenta la estructura mostrada en la **figura 6**. Es un sólido blanco con un punto de fusión de 213-216 °C, insoluble en agua, soluble en disoluciones alcalinas y ácidas, en dimetilformamida y dimetilsulfóxido, y posee una densidad de 1,080 g/cm³.²⁷

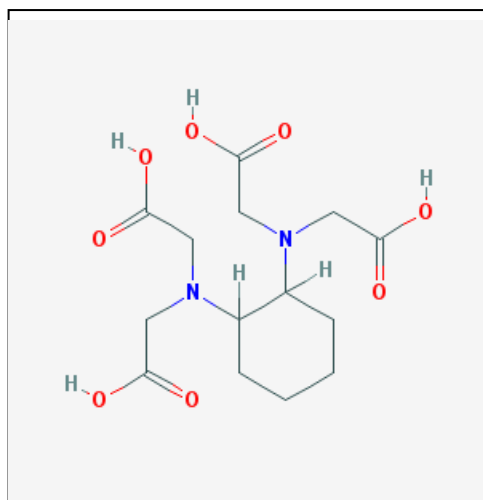


Figura 6. Estructura del ácido *trans*-1,2-diaminociclohexano-*N,N,N',N'*-tetraacético, (CDTA, H_4C).²⁸

El CDTA, **figura 6**, posee cuatro (4) grupos carboxílicos y dos (2) átomos de nitrógeno donadores de electrones. En disolución el CDTA, es capaz de perder sus protones sucesivamente para formar las especies: H_3C^- , H_2C^{2-} , HC^{3-} y C^{4-} , al igual puede tomar un o dos protones para formar los iones H_5C^+ o H_6C^{2+} , en disoluciones muy ácidas.

El CDTA ha sido empleado como agente acomplejante, en estudios catalíticos con metales como Fe(III), Cu(II), Mn(II) y Cr(III),²⁹ en procesos de hidrodesulfuración con Fe(III) como catalizador,^{29,30} en terapia para disminución de las altas concentraciones de Zn^{2+} que se encuentran en tejidos que han sido expuestos a este metal, entre otros.³¹ Generalmente la selectividad para la determinación de V(V) basado en la reacción con PAR (4-(2-pyridylazo)-resorcinol) ha sido ejecutada con el uso de CDTA como agente enmascarante del V(IV).³²

La posición trans de los átomos de nitrógeno en este ligando, **figura 6**, lo hace favorable para la formación de complejos, presentando éstos alta estabilidad termodinámica,³³ reflejada en los valores de las constantes de formación obtenidas con diversos metales. Este ligando ha sido muy poco estudiado, en la **tabla 1** se reportan valores de pK_{ai} para el CDTA y se observa gran similitud entre éstos, en diferentes escalas de actividades.

Tabla 1. Valores de pK_{ai} para el sistema H^+ - CDTA reportados en la bibliografía.

	pK_{ai}		
$H_4C-H_3C^-$	2,4	2,40	2,40
$H_3C^-H_2C^{2-}$	3,5	3,55	3,30
$H_2C^{2-}-HC^{3-}$	6,12	6,14	7,56
$HC^{3-}-C^{4-}$	11,70	11,70	10,80
Medio iónico/M	KCl 0,1	KNO ₃ 0,1	-
T/°C	20	20	-
Ref.	34	35	36

1.3.2. Ácido dietilentriamino-N,N,N',N',N''-pentacético, DTPA (H₅C)

El ácido dietilentriamino-N,N,N',N',N''-pentacético, DTPA, es un derivado del EDTA, de fórmula condensa C₁₄H₂₃N₃O₁₀ con una masa molar de 393,35 g/mol. Es un polvo cristalino blanco, cuya solubilidad en agua a 25 °C es de 5 g/dm³, con un punto de fusión de 220 °C. Es un ligando del tipo H₅C, que posee cinco (5) grupos carboxílicos y tres (3) átomos de nitrógeno donadores de electrones, como se muestra en la **figura 7**.

En disolución el DTPA, es capaz de perder sus protones sucesivamente para formar las especies: H_4C^- , H_3C^{2-} , H_2C^{3-} , HC^{4-} y C^{5-} , al igual puede tomar un protón y formar el ion H_6C^+ , en disoluciones muy ácidas.³⁷

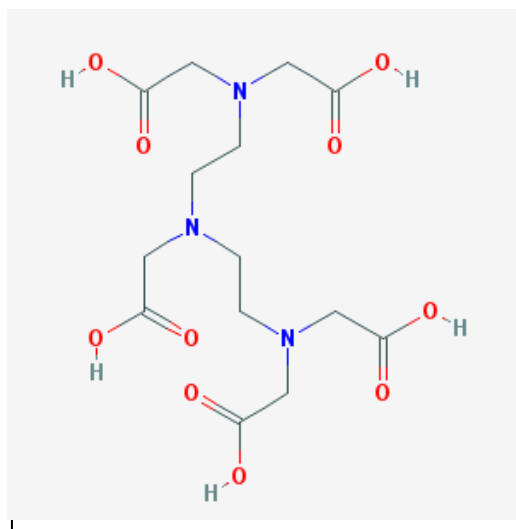


Figura 7. Estructura del ácido dietilentriamino-*N,N,N',N',N''*-pentacético, (DTPA H_5C).³⁷

Generalmente es empleado en el laboratorio para análisis, investigación y química fina. También se emplea como sal de calcio (Ca-DTPA) o zinc (Zn-DTPA) en imágenes médicas del cerebro, los riñones y los pulmones. Puede utilizarse para retirar ciertos materiales radiactivos del cuerpo y acelerar la liberación de estos materiales en la orina, reduciendo así la contaminación interna. Ha sido aprobado por la U.S. Food and Drug Administration para el tratamiento por envenenamiento con plutonio. Otro uso del DTPA es como agente acomplexante del Gd^{3+} en la técnica de resonancia magnética de imagen.²⁶

En la **tabla 2** se muestran algunos de los pK_{ai} reportados en la bibliografía, para este ligando. Se observan pequeñas diferencias entre estos valores, los cuales se les adjudican al medio iónico, la temperatura y la metodología experimental utilizada.

Tabla 2. Valores de pK_{ai} para el sistema H^+ - DTPA reportados en la bibliografía.

Especies		pK_{ai}			
$H_5C^- - H_4C^-$	1,85	2,03	1,79	1.5	1,8
$H_4C^- - H_3C^{2-}$	2,49	2,76	2,56	2.64	2,55
$H_3C^{2-} - H_2C^{3-}$	4,03	4,62	4,42	4.27	4,33
$H_2C^{3-} - HC^{4-}$	8,09	8,56	8,76	8.60	8,60
$HC^{4-} - C^{5-}$	9,32	10,03	10,42	10.58	10,58
T/°C	25	25	25	20	20
Medio iónico/M	NaCl 1,0	KCl 3,0	KNO ₃ 0,1	KCl 0,1	KNO ₃ 0,1
Ref.	37	35	36	34	38

I.3.3. Ácido etilenglicol-bis(2-aminoetileter)-N,N,N',N'-tetraacético, EGTA (H₄C)

El ácido etilenglicol-bis(2-aminoetileter)-N,N,N',N'-tetraacético, EGTA, también es un derivado del EDTA, de fórmula condensada $C_{14}H_{24}N_2O_{10}$ con una masa molar de 380,35 g/mol. A las condiciones normales de temperatura y presión es un polvo cristalino blanco. Es un ligando del tipo H_4C , que posee cuatro (4) grupos carboxílicos y dos (2) átomos de

nitrógeno donadores de electrones, que incorpora en su estructura molecular una agrupación etilenglicol,³⁹ como se muestra en la **figura 8**.

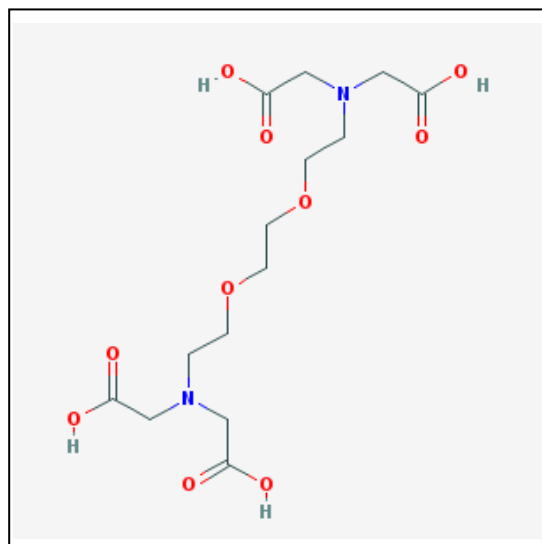


Figura 8. Estructura del ácido etilenglicol-bis(2-aminoetileter)-*N,N,N',N'*-tetraacético, (EGTA H₄C)

En los años 50 el EGTA fue usado para sustituir al EDTA, que era empleado entonces para la fitoextracción (captación de iones metálicos por las raíces de las plantas y su acumulación en tallos y hojas) de contaminantes metálicos del suelo, tales como Pb(II), pero esta aplicación fue muy perjudicial para las plantas, las cuales morían en un corto tiempo. Sin embargo, el EGTA fue muy efectivo y no afectaba a las plantas.⁴⁰

En la **tabla 3** se muestran algunos de los pK_{ai} reportadas en la bibliografía, para este ligando. Se observan pequeñas diferencias entre estos valores, los cuales se les adjudican al medio iónico, la temperatura y la metodología experimental utilizada.

Tabla 3. Valores de pK_{ai} reportados en la bibliografía para el sistema EGTA

pK_{ai}				
$H_4L-H_3L^-$	2,00	2,08	2,46	2,4
$H_3L^- - H_2L^{2-}$	2,65	2,73	2,82	2,5
$H_2L^{2-} - HL^{3-}$	8,85	8,93	8,90	8,67
$HL^{3-} - L^{4-}$	9,46	9,54	9,51	9,22
T/°C	25	25	25	20
Medio iónico/M		KNO ₃	KNO ₃	KNO ₃
		0,1	0,1	1
Ref.	39	40	41	26

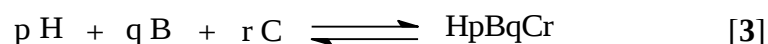
II. FUNDAMENTO TEÓRICO

II.1. Escala de actividades

La actividad de una especie química se calcula mediante la ecuación $a = f \times []$ donde a es la actividad de la especie, f el coeficiente de actividad y $[]$ la concentración. A dilución infinita las disoluciones se comportan idealmente, $f = 1$ y $a = []$, tanto para especies neutras como para especies iónicas. Para estas últimas, a dilución infinita la fuerza iónica (I) tiende a 0 y por tanto f tiende a 1, por tanto la actividad se hace igual a la concentración, es decir $a = []$. El valor de f , para las especies iónicas, depende de: la naturaleza del solvente, la fuerza iónica del medio, la temperatura y la naturaleza del soluto. Si todos estos factores se mantienen invariables, el valor de f será constante.

Una forma práctica de mantener I constante, es colocando en el medio un electrólito en exceso con relación a las otras especies presentes, a excepción del solvente, de forma tal que I esté determinada por la concentración del electrólito mencionado, así, los cambios en las concentraciones de las especies involucradas en una reacción como consecuencia del avance de ésta, ocurren sin cambio apreciable de sus coeficientes de actividad, por lo cual a es directamente proporcional a la concentración.

Supongamos una reacción como la mostrada en la ecuación [3].



(las cargas se omiten por brevedad)

La constante termodinámica que define a este equilibrio, puede ser expresada a través de la ecuación [4].⁴²

$$\beta_{pqr} = \frac{a_{pqr}}{(a_H^p \cdot a_B^q \cdot a_C^r)} = \frac{f_{pqr} \cdot c_{pqr}}{(f_H^p h^p \cdot f_B^q b^q \cdot f_C^r c^r)} \quad [4]$$

Al establecer un medio iónico constante el producto de los coeficientes de actividad se hacen constantes, de manera que la concentración en equilibrio de los complejos formados puede expresarse entonces a través de la ecuación [5].⁴²

$$c_{pqr} = \beta_{pqr} h^p b^q c^r \quad [5]$$

Se ha determinado experimentalmente que los coeficientes de actividad de los reactivos y complejos permanecen constantes, siempre que sus concentraciones se mantengan a un nivel inferior al 20 % de la concentración de los iones del medio iónico.⁴³ La ventaja que presenta el uso del medio iónico es que hace posible emplear concentraciones en lugar de las actividades en expresiones termodinámicas como la Ley de Acción de Masas y la Ecuación de Nernst, lo cual ha dado lugar a que en el estudio de equilibrios complicados se haya empleado el uso del medio iónico.⁴³

En el presente trabajo se utilizó el KCl como medio iónico, esta sal contiene iones K^+ y Cl^- que poseen movilidad similar,⁴⁴ es un electrólito fuerte, inerte, con una alta solubilidad y no sufre reacciones redox, ni ácido base, y no forma complejos con las especies que participan en las reacciones que se estudian.

II.2. Constantes de estabilidad

Como se mencionó más arriba, las constantes de estabilidad, de complejos en disolución a una temperatura dada son usualmente reportadas como un cociente de actividades (constante de estabilidad termodinámica), que debería ser independiente del medio iónico, o del cociente de las concentraciones (constante estequiométrica de estabilidad) que son válidas solo para composiciones particulares.⁴⁵

Las reacciones que forman los complejos metálicos generalmente ocurren en etapas sucesivas y cada una de ellas posee una constante de equilibrio denominada *constante de estabilidad sucesiva* K_i . Para estas constantes cuanto mayor sea su valor, tanto mayor será la concentración del complejo al alcanzar el estado de equilibrio y son una medida de la magnitud de la asociación de los reactantes.⁴⁵

También con mayor frecuencia se emplea una segunda clase de constante de equilibrio llamada *constante de estabilidad global*, β , la cual se define como el producto de las *constantes de equilibrio sucesivas* respectivas. Así, en un sistema que posee dos equilibrios sucesivos, $\beta_1 = K_1$ y $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$; en general, se tendrá que $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$.⁴⁵

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 es la cantidad de calor que se libera, tanto más estables son los productos de reacción. Cuanto mayor es el desorden de los productos en relación con los reactivos, tanto mayor será el aumento de entropía que acompaña a la reacción y tanto mayor será también la estabilidad de los productos. Los cambios de energía pueden relacionarse con la constante de estabilidad mediante la ecuación [6].^{46,47}

$$\Delta G = -R T \ln \beta \quad [6]$$

Por su parte, los cambios de entropía que acompañan la formación de un complejo, pueden calcularse mediante la aplicación de la ecuación [7], la cual involucra los cambios de entalpía, tomando en cuenta la energía de solvatación y los cambios energéticos producidos por la ruptura de enlaces en los reactantes y la formación de nuevos enlaces en los complejos resultantes.⁴⁷

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad [7]$$

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, irá asociado a un aumento de entropía, es decir, mayor número de partículas independientes, lo que implica un mayor desorden en el sistema. Por ejemplo, durante el proceso de coordinación de una molécula de etilendiamina se liberan dos moléculas de agua, por lo tanto este proceso está acompañado por una variación de entropía favorable. Como se mencionó más arriba, los ligandos tri, tetra y polidentados, en general, pueden reemplazar tres, cuatro o más moléculas de agua, respectivamente, para formar complejos aún más estables, por lo tanto, un agente quelatante formará complejos con iones metálicos más estables que un ligando análogo no quelatante.^{46,47}

El número de átomos del anillo que forma un quelato es también un factor determinante de la estabilidad de un complejo metálico. Los quelatos metálicos más estables contienen ligandos saturados que forman anillos de cinco lados o ligandos no saturados que forman anillos de seis lados.^{46,47}

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. Sabiendo que las partículas electrizadas con cargas de diferente signo se atraen y que estas atracciones o repulsiones dependen de la distancia a la cual se encuentran las partículas cargadas, siendo tanto más intensas cuanto menor es la distancia, cabe esperar que los complejos formados por iones de signos opuestos serán los más estables. Cuanto mayor sea su carga y mayor su radio, tanto mayor deberá ser la estabilidad del complejo resultante; por tanto, los iones pequeños están favorecidos porque pueden acercarse más. Así, la estabilidad de los complejos debiera aumentar con la carga del ion metálico, aunque esta dependencia varía con el tamaño del ion, es decir, un catión muy pequeño dotado de dos caras puede formar complejos de estabilidad comparable a la de los complejos de cationes más grandes de mayor carga. A pesar de ello, la relación carga/radio juega un papel más importante que la carga por sí misma o el radio, ya que se ha encontrado que mientras mayor sea la relación carga/radio, mayor será la estabilidad del complejo formado.

46,47

Todo lo anterior, indica que dada las relaciones termodinámicas entre K , ΔG , ΔH y ΔS los factores que influyen en la estabilidad de los complejos, son tanto entálpicos como entrópicos; siendo la energía de formación del enlace entre el ion metálico y el ligando, el principal efecto entálpico. En cuanto al factor entrópico se debe a la combinación de las especies aisladas que implican cambios en el movimiento y libertad de las mismas en la disolución.

II.3. Análisis de los datos en equilibrio

Una de las herramientas fundamentales en la determinación de constantes de formación es el uso de las llamadas funciones de formación, que permiten dar una mejor interpretación a los resultados experimentales. La función θ_C por ejemplo, la cual representa el número medio de moles de protones asociados por mol de ligando o metal, mostrada en la ecuación [8], permite manejar e interpretar los valores de medidas de fuerzas electromotrices (*emf*) de una forma más sencilla.⁴⁷

$$\theta_C = \frac{H-h+a}{C} \qquad \theta_B = \frac{H-h+a}{B} \qquad [8]$$

Donde **h** y **a** representan las concentraciones en el equilibrio de H^+ y OH^- y las letras mayúsculas H, C y B las concentraciones totales analíticas de protones, ligando y metal.

El cálculo de las concentraciones de especies en el equilibrio es la tarea principal "*del análisis de equilibrio*" de reacciones químicas cuyo equilibrio es desconocido; para ello se trata entonces de diseñar experimentos que generen un conjunto de datos, los cuales pueden ser tratados de tal modo, que a través del seguimiento de la concentración en el equilibrio, de uno de los componentes de la reacción, se pueda llegar a deducir las especies principales que conforman el equilibrio, y sus correspondientes constantes de formación. Pero no siempre la obtención de un modelo adecuado de especies que ajuste a los datos experimentales resulta fácil de deducir.^{47,48}

Diferentes programas computacionales, como el LETAGROP,^{48,49} SGOGS,⁵⁰ LEAST,⁵¹ MINQUAD y SUPERQUAD,⁵² han sido empleados para la determinación de constantes de equilibrio.⁵³

Si tenemos por ejemplo el caso de complejos del tipo H_pB_q (hidrólisis de un metal B), en primer lugar se plantean los correspondientes balances de masa, que en este caso vendrán expresados por las ecuaciones [9] y [10].^{44,47}

$$B = b + \sum \sum q \beta_{pq} h^p b^q \quad [9]$$

$$B \theta = H - h = \sum \sum q \beta_{pq} h^p b^q \quad [10]$$

Los valores de β_{pq} pueden ser determinados a partir del conjunto de datos (**B**, θ , **h**). Naturalmente no es directo, saber cuáles, son los valores exactos de p y q, de manera de poder establecer la estequiometría correcta del complejo, pero *suposiciones* que van en acuerdo con las características electrónicas y geométricas del metal y el o los ligandos, pueden dar una idea del tipo de coordinación que presentarán las especies, facilitando las *suposiciones correctas*, de los valores (p,q), construyendo así el denominado “*modelo teórico de especies*” que esté en acuerdo con los valores experimentales.⁵³

El valor de **h** de la ecuación [10], está relacionado directamente con la ecuación Nernst [11],⁵⁴ la cual se utiliza para calcular el potencial de un electrodo cuando las condiciones no son las estándar (concentración 1 M, presión de 1 atm, temperatura de 298K ó 25°C):

$$E = E_o + j h + 59,16 \log h \quad [11]$$

donde **E** es el potencial medido, empleando medidas de fuerzas electromotrices (*emf*), **E_o** y **j_H**, el potencial en condiciones estándar y el potencial de la unión líquida, respectivamente, ambas son constantes las cuales no pueden ser determinadas de forma independiente. Para determinar los valores de los parámetros **E_o** y **j**, se realiza una titulación ácido – base, los

datos obtenidos de esta etapa son analizados empleando el programa LETAGROP,⁴⁹ minimizando la función [12], empleando el método de mínimos cuadrados.

$$U_1 = \sum (h-H)^2 \quad [12]$$

El ajuste por los mínimos cuadrados, es una técnica de análisis numérico encuadrada dentro de la optimización matemática, en la que, dados un conjunto de pares (o ternas, etc), se intenta encontrar la función que mejor se aproxime a los datos (un "mejor ajuste"), de acuerdo con el criterio de mínimo error cuadrático.⁴³ El *método de los mínimos* cuadrados ordinarios consiste entonces en hacer mínima la suma de los cuadrados residuales, es decir, lo que tenemos que hacer es hallar los estimadores que hagan que esta suma sea lo más pequeña posible.^{47,49}

Ahora bien, si tenemos **n** conjunto de datos [13], por ejemplo para un complejo $H_pB_qC_r$.

$$\theta_C(pH, H, B, C)_{ns} \quad [13]$$

Se puede suponer entonces un modelo [14] de especies más probable:

$$(p, q, r, \beta_{pqr})_{ns} \quad [14]$$

cuyos correspondientes valores calculados del modelo [13] vendrá definido por el siguiente conjunto de datos, que por simplicidad lo llamaremos *modelo*, según [15],⁵³

$$\theta_C^*(pH, H, B, C, (p,q,r, \beta_{pqr}))_{nk} \quad [15]$$

donde **nk** representa las **nk** constantes β_{pqr} . Los errores sistemáticos en E_o , j y en las concentraciones H , B y C los denominaremos nks según la expresión [16].

$$U = U ((\beta_{pqr})_{nk}, (ks)_{nks}) \quad [16]$$

Se puede buscar entonces aquel *modelo*, que incluya todas las especies razonablemente posibles, variando sistemáticamente la combinación de constantes de equilibrio y errores, hasta alcanzar un valor mínimo de las sumas de mínimos cuadrados U o bien, de las respectivas dispersiones [17], donde **ns**, es el número de experimentos y (**n = ns.np**) el número de datos en cada uno de ellos, siendo **np** el número de puntos en cada caso.⁵¹

$$\sigma(\theta) = \sqrt{\frac{U}{((ns-np)-nk)}} \quad [17]$$

La función que se minimiza en este caso viene dada por la ecuación [18].

$$U_2 = \sum (\theta_c - \theta_c^*)^2 \quad [18]$$

También para sistemas de tres o más componentes, el Centro de Equilibrios en Solución desarrolló el tratamiento $\theta_{fondo}(\theta_f)$.⁵⁵ El análisis es simple, consiste en separar aquellas contribuciones de reacciones conocidas que ocurren en el sistema las cuales liberan o consumen protones, como son las reacciones ácido-base del ligando y las reacciones de hidrólisis del metal, y de esta manera considerar sólo la parte que es de interés, que son las reacciones de formación de complejos.⁵³

El análisis θ_f en particular consiste en substraer del número total de moles de protones liberados $B.\theta$, aquella fracción que corresponda a las reacciones ácido-base del ligando, y la contribución de las reacciones de hidrólisis del metal. En estos casos se ha modificado

apropiadamente el programa computacional de mínimos cuadrados generalizados LETAGROP⁴⁹ y (LETAGROP/FONDO)⁵⁵ a fin de analizar las funciones [19, 20].

$$U_3 = \sum (\theta_{Bf} - \theta_{Bf}^*)^2 \quad [19]$$

$$U_4 = \sum (\theta_{Cf} - \theta_{Cf}^*)^2 \quad [20]$$

También es posible minimizar el potencial medido a través de $emf(H)$. En este caso la función que se trata, viene dada por la ecuación [21].

$$U_5 = \sum (E - E^*)^2 \quad [21]$$

II.4. Medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$

Se puede describir la potenciometría simplemente como la medición de un potencial en una celda electroquímica. Es el único método electroquímico en el que se mide directamente un potencial de equilibrio termodinámico y en el cual esencialmente no fluye corriente neta. El instrumental necesario para las medidas potenciométricas comprende un electrodo de referencia, un electrodo indicador y un dispositivo de medida de potencial.

La medida de fuerzas electromotrices, $emf(H)$, es el método más conveniente para la determinación de constantes de estabilidad, debido a que permite establecer al menos una de las concentraciones en equilibrio de las especies iónicas en disolución con gran exactitud y sin suposiciones.

La concentración de iones H^+ en equilibrio, h , se puede determinar mediante la pila [22]:



donde REF = KCl 3,0 M/KCl 30 M, AgCl /Ag⁰ semipila de referencia; S representa la disolución problema en equilibrio y EV es el electrodo de vidrio.⁴²

A 25°C el potencial (mV) de la pila viene dado por la ecuación [11], siendo E_o el potencial normal y j_H una constante relacionada con el potencial de difusión en la unión líquida //.⁵⁴

En disoluciones que solo contengan ácido o base fuerte se cumple el balance de H^+ de la ecuación [23].⁵⁴

$$h = H + K_w h^{-1} \quad [23]$$

A $pH < 6$ se tiene que $h = H$ y la ecuación [11] se transforma en la ecuación [24].⁴²

$$E - 59,16 \log H = E_o + j_H \quad [24]$$

En consecuencia, se puede comprobar el funcionamiento correcto de la pila [22], valorando una alícuota de una disolución {H} por adiciones sucesivas de la disolución {OH} hasta alcanzar el punto de equivalencia, y esto permite determinar los parámetros E_o y j_H de la ecuación [11].⁴²

III. OBJETIVOS

El presente trabajo de grado tuvo como objetivos:

1. Determinación de las constantes ácidas del ligando CDTA por medio de medidas de $emf(H)$ a 25°C en KCl 3,0 M.
2. Determinación de las constantes de formación de las entidades de coordinación formadas para el sistema $H^+-V(V)CDTA$ por medios de medidas de $emf(H)$ a 25°C en KCl 3,0 M.
3. Determinación de las constantes ácidas del ligando DTPA por medio de medidas de $emf(H)$ a 25°C en KCl 3,0 M.
4. Determinación de las constantes de formación de las entidades de coordinación formadas para el sistema $H^+-V(V) DTPA$ por medios de medidas de $emf(H)$ a 25°C en KCl 3,0 M.
5. Determinación de las constantes ácidas del ligando EGTA por medio de medidas de $emf(H)$ a 25°C en KCl 3,0 M.
6. Determinación de las constantes de formación de las entidades de coordinación formadas para el sistema $H^+-V(V)-EGTA$ por medios de medidas de $emf(H)$ a 25°C en KCl 3,0 M.

IV. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

IV.1. Reactivos y disoluciones

En la **tabla 4** se resumen los reactivos y las disoluciones que se emplearon en este trabajo.

Tabla 4. Reactivos y disoluciones empleadas

Disolución	Reactivo empleado	Concentración
{H}	HCl Riedel-de Haën, Sigma-Aldrich	H = 100,0 mM KCl= 3000 mM
{OH}	KOH Fixanal Riedel-de Haën, Sigma-Aldrich	OH = 100,0 mM KCl= 3000 mM
{mi}	KCl Merck p.a.	3000 mM
{VO ₃ ⁻ }	V ₂ O ₅ Merck p.a. Descomposición térmica del NH ₄ VO ₃ (Merck p.a.) a V ₂ O ₅	B = 40 mM KCl= 3000 mM
{H ₄ C}	CDTA Ácido <i>trans</i> -1,2-diaminociclohexano- N,N,N',N'-tetraacético Fluka p.a.	Empleado por pesada directa del producto seco
{H ₄ C}	EGTA Ácido etilenglicol-bis(2-aminoetileter)- N,N,N',N'-tetraacético Fluka p.a.	Empleado por pesada directa del producto seco
{H ₅ C}	DTPA Ácido dietilentriamino-N,N,N',N',N''- pentacético ALDRICH.	Empleado por pesada directa del producto seco

IV.2. Preparación de las disoluciones

{H}: la disolución se preparó pesando inicialmente una cantidad de KCl p.a Merck (previamente recrystalizado y seco) para obtener una concentración 3000 mM que se disolvió en agua tridestilada, con la seguida adición de una ampolla de HCl 100,0 mM, y aforo a 1,0 L. La disolución final fue estandarizada con KHCO₃ Merck recrystalizado y seco.

{OH}: la disolución se preparó pesando inicialmente una cantidad de KCl p.a Merck (previamente recrystalizado y seco) para obtener una concentración 3000 mM que se disolvió en agua tridestilada, con la seguida adición de una ampolla de KOH 100,0 mM, y aforo a 1,0 L. El procedimiento se realizó en atmósfera de N₂. La disolución final fue estandarizada con ftalato ácido de potasio (KHC₈H₄O₄) (Merck p.a, recrystalizado y seco).

{mi}: se preparó por pesada directa de KCl (recrystalizado y seco) y disolución con agua tridestilada, para obtener una concentración de 3000 mM.

{VO₃⁻}: disolución preparada por pesada directa de V₂O₅ (del envase u obtenido por descomposición térmica del NH₄VO₃) disuelto en una alícuota de disolución de KOH 100,0 mM, seguidamente agregando una cantidad pesada de KCl (recrystalizado y seco), y aforo a 100 mL, bajo atmósfera de N₂. Esta disolución fue estandarizada versus una disolución de Sal de Mohr, estandarizada con KMnO₄ 0,1 N, a su vez estandarizado contra Na₂C₂O₄.

{H₄C}: el ácido *trans*-1,2-diaminociclohexano-*N,N,N',N'*-tetraacético (CDTA) y el ácido etilenglicol-bis(2-aminoetileter)-*N,N,N',N'*-tetraacético (EGTA) fueron empleados por pesada del producto comercial seco.

{H₅C}: el ácido dietilentriamino-N,N,N',N',N''-pentacético (DTPA) fue empleado por pesada del producto comercial seco.

IV.3. Equipos y materiales empleados

Las medidas de fuerzas electromotrices para la determinación de las constantes de acidez de los ligandos CDTA, EGTA, DTPA y las constantes de equilibrios de los sistemas $H^+VO_2^+-EGTA$ y $H^+VO_2^+-DTPA$, se realizaron empleando el equipo mostrado en la **figura 9**.

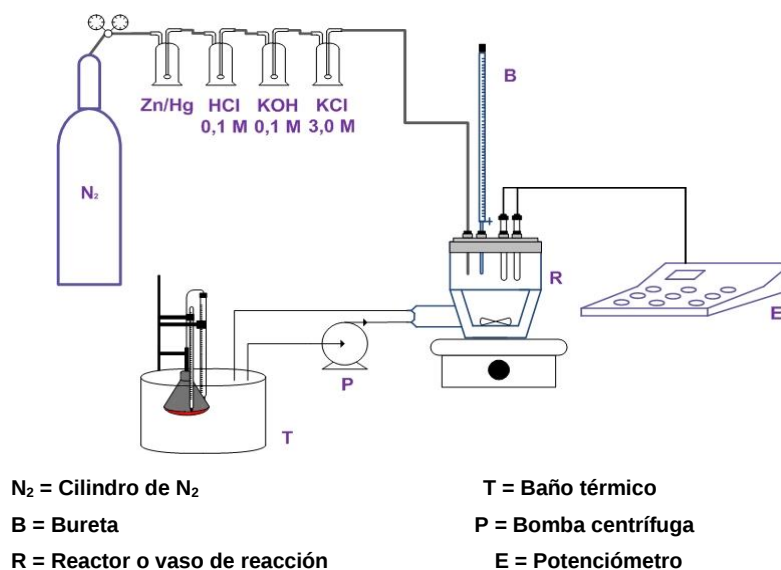


Figura 9. Esquema del equipo empleado para realizar las medidas de $emf(H)$ de los sistemas H^+-CDTA , H^+-EGTA , H^+-DTPA y de los sistemas $H^+VO_2^+-EGTA$ y $H^+VO_2^+-DTPA$.

El equipo está conformado por un reactor cónico de aproximadamente 100 mL de capacidad y paredes dobles (R), el cual posee en su parte superior cinco entradas disponibles para colocar una bureta (B), el suministro de N_2 , controlado por medio de un manómetro y el electrodo de vidrio conectado a un pHmetro RADIOMETER pHM 240 (E). La disolución contenida en el reactor se mantuvo en agitación magnética y bajo una atmósfera de N_2 purificado empleando cuatro trampas de gas: una disolución de V(II) en medio ácido, HCl 0,1 M, KOH 0,1 M y KCl 3,0 M para mantener el gas libre de O_2 y CO_2 . La temperatura del sistema se mantuvo en 25,0(1) °C haciendo circular por la parte externa del reactor una corriente de agua proveniente de un baño termostato (T). De igual forma, tanto el operador como el ambiente, se mantuvieron termostatizado a 25,0(1) °C.

En el caso de las medidas de fuerzas electromotrices para la determinación de las constantes de equilibrios del sistema $H^+ - VO_2^+ - CDTA$ fue empleando el equipo de Control Automático de Datos Potenciométricos esquematizado en la **figura 10** cuya diferencia con el anterior (**figura 9**) consiste en que el pHmetro RADIOMETER pHM 240 (E) y la salida de una bureta automática CRISON microBU2031 (B) se encuentran acoplados a una tarjeta de interfase (I) que maneja ambos instrumentos del Control Automático de Datos Potenciométricos, cuyo *software* permite establecer ciertos parámetros que definen las condiciones de cada experimento y controla la adición de titulante desde la bureta automática.⁵⁶

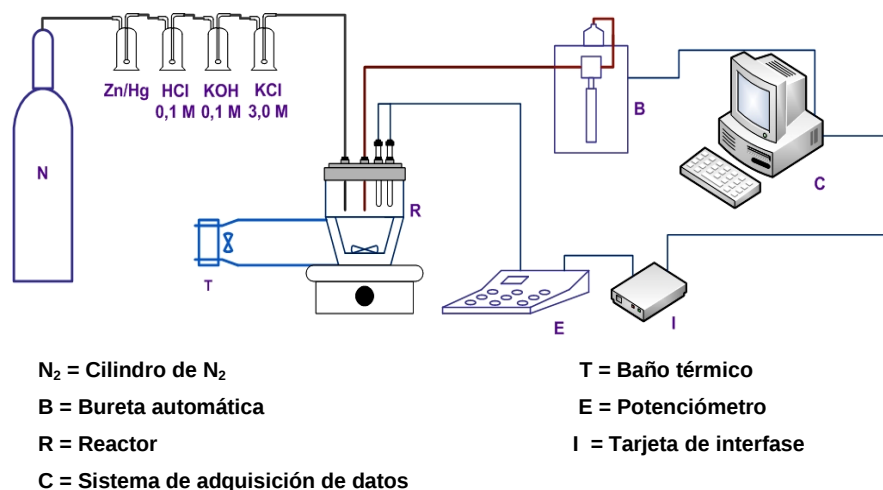


Figura 10. Diagrama del equipo empleado para realizar la segunda *etapa* de las medidas de $emf(H)$ para el sistema $H^+VO_2^+-CDTA$.

IV.4. Procedimiento experimental

IV.4.1. Sistemas H^+-CDTA , H^+-EGTA y H^+-DTPA

Todos los experimentos se llevaron a cabo a través de dos etapas. La *etapa 1* consistió en una titulación ácido-base fuerte, donde se valoró una alícuota de 5,0 mL de la disolución {H} contenida en el reactor con la disolución {OH} hasta alcanzar la neutralidad, con el fin de determinar los parámetros E_o y j_H de la ecuación [11]. Una vez concluida la etapa anterior se procedió a realizar la *etapa 2*, sin remover los electrodos.

Para el sistema H^+-CDTA se agregó una cantidad pesada de CDTA para obtener una concentración de ligando de 10 mM, más 20 mL de la disolución {OH} para disolver

completamente el ligando. Luego se valoró la disolución resultante con la disolución {H} hasta llegar a $pH \approx 2$.⁵⁶

Para el caso del sistema H^+ -EGTA se agregó una cantidad pesada de EGTA para obtener una concentración de ligando de 5 mM, más 10 mL de la disolución {OH} para lograr disolver completamente el ligando. Luego se valoró la disolución resultante con la disolución {H} hasta llegar a $pH \approx 2$.

Finalmente para el estudio del sistema H^+ -DTPA se agregó una cantidad pesada del ligando al reactor para obtener una concentración de ligando de 3 mM y se valoró con disoluciones de {H} y {OH} para la determinación de las constantes de acidez del ligando en un rango de pH comprendido entre 1-11 aproximadamente.⁵⁷

IV.4.2. Sistemas H^+ - VO_2^+ -DTPA, H^+ - VO_2^+ -EGTA y H^+ - VO_2^+ -CDTA

También en estos casos, la *etapa 1* de cada experimento se realizó valorando una alícuota de 5,0 mL de la disolución {H} contenida en el reactor con la disolución {OH} hasta alcanzar la neutralidad con el fin, como ya se mencionó, de determinar los parámetros E_o y j_H de la ecuación [11].

Para el estudio del sistema H^+ - VO_2^+ -CDTA, la *etapa 2* se llevó a cabo empleando el equipo de Control Automático de Datos Potenciométricos esquematizado en la **figura 10**, cuyo *software* permite establecer ciertos parámetros que definen las condiciones de cada experimento y controla la adición de titulante desde la bureta automática. Dos de los parámetros definidos fueron el volumen mínimo y el volumen máximo de titulante a ser añadido para cada medida de potencial, los cuales dependen de la variación de potencial

registrada por el pHmetro, es decir, para grandes variaciones de potencial es añadido el mínimo volumen de titulante, y para pequeñas variaciones de potencial es añadido el máximo.⁵⁶

Así, la máxima variación de potencial ideal también fue establecida para cada experimento, por lo tanto, una variación de potencial mayor a la deseada generaría la adición del volumen mínimo; de esta manera se aseguró el registro de la mayor cantidad de datos para la correcta determinación de los complejos presentes y sus respectivas constantes de estabilidad. Para ello, una vez culminada la primera etapa, se agregó una alícuota de 3 mL de la disolución $\{\text{VO}_3^-\}$ y una cantidad pesada del ligando, dependiendo de la relación metal:ligando a estudiar, y una vez disuelto el mismo y establecidos los parámetros deseados, se dio inicio a la valoración con la disolución $\{\text{H}\}$ a través del *software* del Control Automático de Datos Potenciométricos. Se emplearon las siguientes relaciones ligando:metal $R = 1, 2$ y 4 , manteniendo constante la concentración de metal para todos los experimentos y variando sólo la concentración de ligando. También fueron realizados experimentos empleando relaciones con mayor cantidad de metal que de ligando, $R = 0.83$ y 0.5 .

Para el sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \text{EGTA}$ se agregó una alícuota de 3 mL $\{\text{VO}_3^-\}$ al reactor y luego se añadió una cantidad pesada del ligando y al disolverse éste completamente se agregó entonces desde una bureta porciones de disolución $\{\text{H}\}$ con la finalidad de determinar la estequiometria (p, q, r) y las constantes de estabilidad β_{pqr} de las especies formadas en el rango de pH comprendido entre 1,5-5 aproximadamente.

Se utilizaron las relaciones ligando:metal **R**: 1 y 2 manteniendo constante la concentración de metal para todos los experimentos y variando sólo la concentración del ligando.

En cuanto al sistema $H^+VO_2^+-DTPA$ se agregó una alícuota de $\{VO_3^-\}$ al reactor y luego se añadió una cantidad pesada del ligando y al disolverse éste completamente se agregó entonces desde una bureta porciones de disolución $\{H\}$ y $\{OH\}$, con la finalidad de determinar la estequiometría (p, q, r) y las constantes de estabilidad β_{pqr} de las especies formadas en el rango de *pH* comprendido entre 1,5-5 aproximadamente.⁵⁷

Se utilizaron las relaciones ligando:metal **R**: 0,5; 1 y 2 manteniendo constante la concentración de metal para todos los experimentos y variando sólo la concentración del ligando.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.1. Determinación de las constantes de acidez de los ligandos. Sistemas H^+ -CDTA, H^+ -EGTA y H^+ -DTPA

Los datos de las medidas de fuerza electromotriz $emf(H)$ para los sistemas H^+ -CDTA, H^+ -EGTA y H^+ -DTPA, fueron analizados con el programa LETAGROP,⁴⁹ minimizando la función U_2 [18] según el esquema de reacciones [25] y [26] respectivamente.

Para los ligandos CDTA y EGTA:



Para el ligando DTPA:



Las **figuras 11-13** muestran los valores de $\theta_C(pH)$ para cada uno de los sistemas estudiados H^+ -CDTA, H^+ -EGTA, H^+ -DTPA, y como es usual, los puntos representan los valores experimentales y la línea de trazo continuo el modelo formado por las especies $H_pC_r^{p-4r}$ ($p = 1$ a 6) para el CDTA, $H_pC_r^{p-4r}$ ($p = 1$ a 6) para el EGTA y $H_pC_r^{p-5r}$ ($p = 1$ a 7) para el DTPA.

En la **figura 11** se observan los datos de $\theta_C(pH)$ del sistema H^+ -CDTA. Este sistema presenta dos inflexiones bien acentuadas en $\theta_C = 1$, donde prevalece la especie HC^{3-} la cual puede perder un protón y formar el ion C^{4-} o bien ganar sucesivamente protones para

formar las especies H_2C^{2-} ($\theta_{\text{C}} = 2$), la H_3C^- ($\theta_{\text{C}} = 3$) y la neutra H_4C ($\theta_{\text{C}} = 4$). La segunda inflexión se presenta a $\theta_{\text{C}} = 2$. Las especies más protonadas H_5C^+ y H_6C^{2+} (se forman a pH muy ácidos) fueron determinadas, pero por cuestiones de escala no se muestran en la figura. La **tabla 5**, reúne los valores de pK_a de estas especies.

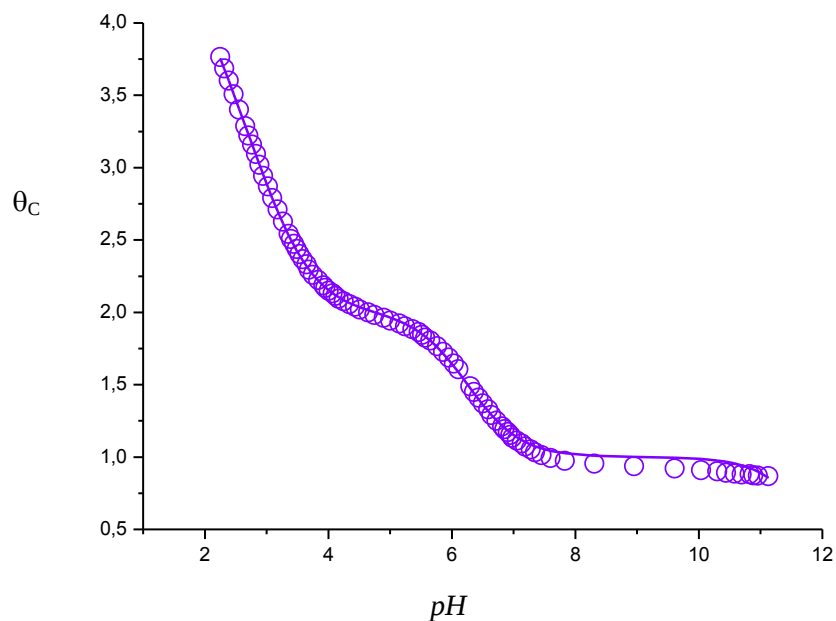
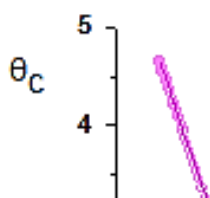


Figura 11. Valores de $\theta_{\text{C}}(pH)$ para el sistema H^+ -CDTA (KCl 3,0 M, 25 °C).⁶⁴

En la **figura 12**, se muestran ahora los datos de $\theta_{\text{C}}(pH)$ para el sistema H^+ -EGTA. Se observa una marcada inflexión para $\theta_{\text{C}} = 2$ correspondiente a la protonación de H_2C^{2-} a H_3C^- . Los cambios en el resto de las pendientes, para cada paso de las protonaciones sucesivas de la especie H_3C^- y desprotonaciones de H_2C^{2-} (ver pK_a **tabla 5**) son muy pequeños y no son apreciables en la figura.



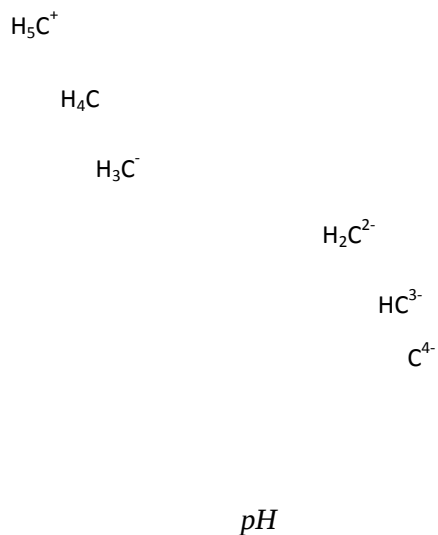


Figura 12. Valores de $\theta_C(pH)$ para el sistema H^+ -EGTA (KCl 3,0 M, 25 °C).

Finalmente en la **figura 13** se muestran los datos $\theta_C(pH)$ correspondientes al sistema H^+ -DTPA. Se observa sólo una inflexión importante en $\theta_C = 2$, correspondiente a la protonación de HC^{4-} a H_2C^{3-} . Similarmente al caso anterior los cambios en el resto de las pendientes, para cada paso de las protonaciones sucesivas de la especie H_2C^{3-} y desprotonaciones de HC^{4-} (ver pK_a **tabla 5**) son muy pequeños y no son apreciables en la figura.

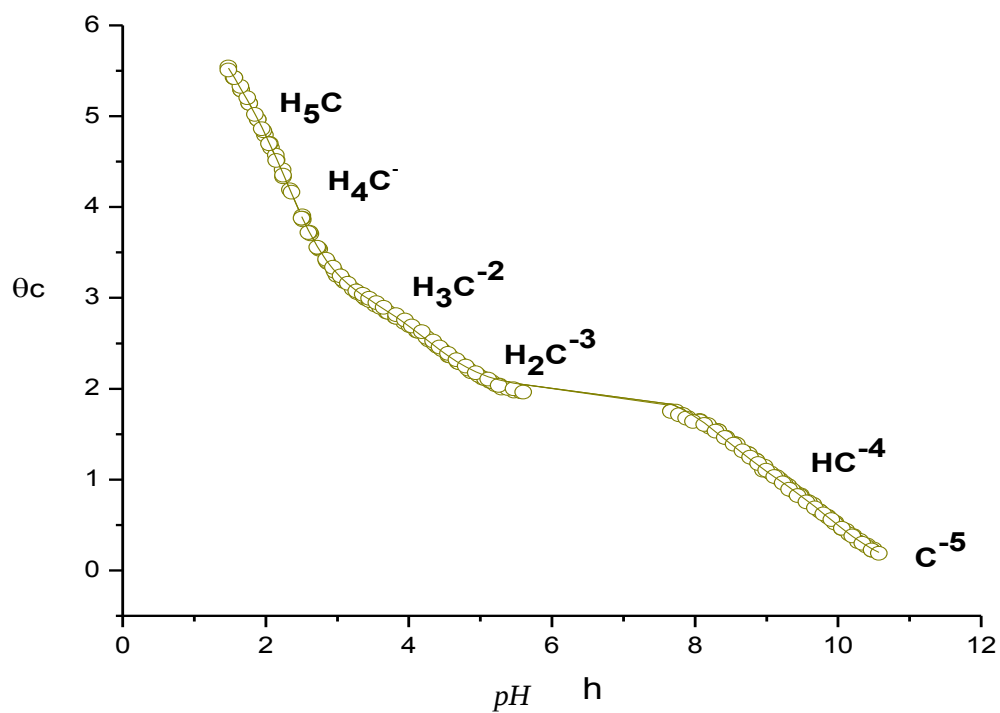


Figura 13. Valores de θ_c para el sistema H^+ -DTPA (KCl 3,0 M; 25°C).⁶⁵

La **tabla 5** reúne las constantes de acidez en términos de $\log \beta_{p0r}$ y pK_a , obtenidos en este trabajo para cada uno de los ligandos estudiados.

Tabla 5. Constantes de protonación en términos de $\log \beta_{p0r}$ y constates de acidez expresadas como pK_a para los ligandos CDTA, EGTA y DTPA estudiados en KCl 3,0 M a 25°C.

Ligando (p,r)	Reacción	$\log \beta_{p0r}$	Reacción	Equilibrio	pK_{ai}
CDTA					
(6,1)	$C^{4-} + 6H^+ \rightleftharpoons H_6C^{2+}$	26,6(4)	$H_6C^{2+} \rightleftharpoons H_5C^+ + H^+$	H_6C^{2+} / H_5C^+	1,2(4)
(5,1)	$C^{4-} + 5H^+ \rightleftharpoons H_5C^+$	25,43(5)	$H_5C^+ \rightleftharpoons H_4C + H^+$	H_5C^+ / H_4C	1,50(7)
(4,1)	$C^{4-} + 4H^+ \rightleftharpoons H_4C$	23,93(2)	$H_4C \rightleftharpoons H_3C^- + H^+$	H_4C / H_3C^-	2,52(3)
(3,1)	$C^{4-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3C^-$	21,41(1)	$H_3C^- \rightleftharpoons H_2C^{2-} + H^+$	H_3C^- / H_2C^{2-}	3,25(2)
(2,1)	$C^{4-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2C^{2-}$	18,16(1)	$H_2C^{2-} \rightleftharpoons HC^{3-} + H^+$	H_2C^{2-} / HC^{3-}	6,25(3)
(1,1)	$C^{4-} + H^+ \rightleftharpoons HC^{3-}$	11,91(2)	$HC^{3-} \rightleftharpoons C^{4-} + H^+$	HC^{3-} / C^{4-}	11,91(2)
	Dispersión	0,024			
EGTA					
(6,1)	$C^{4-} + 6H^+ \rightleftharpoons H_6L^{2+}$	28,42(2)	$H_6C^{2+} \rightleftharpoons H_5C^+ + H^+$	H_6C^{2+} / H_5C^+	1,52(4)
(5,1)	$C^{4-} + 5H^+ \rightleftharpoons H_5L^+$	26,90(2)	$H_5C^+ \rightleftharpoons H_4C + H^+$	H_5C^+ / H_4C	2,07(4)
(4,1)	$C^{4-} + 4H^+ \rightleftharpoons H_4L$	24,83(2)	$H_4C \rightleftharpoons H_3C^- + H^+$	H_4C / H_3C^-	2,35(3)
(3,1)	$C^{4-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3L$	22,48(1)	$H_3C^- \rightleftharpoons H_2C^{2-} + H^+$	H_3C^- / H_2C^{2-}	3,57(3)
(2,1)	$C^{4-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2L^2$	18,91(2)	$H_2C^{2-} \rightleftharpoons HC^{3-} + H^+$	H_2C^{2-} / HC^{3-}	9,22(6)
(1,1)	$C^{4-} + H^+ \rightleftharpoons HL^{3-}$	9,69(4)	$HC^{3-} \rightleftharpoons C^{4-} + H^+$	HC^{3-} / C^{4-}	9,69(4)
	Dispersión	0,022			
DTPA					
(7,1)	$C^{5-} + 7H^+ \rightleftharpoons H_7C^{2+}$	29,6(1)	$H_7C^{2+} \rightleftharpoons H_6C^+ + H^+$	H_7C^{2+} / H_6C^+	0,7(2)
(6,1)	$C^{5-} + 6H^+ \rightleftharpoons H_6C^+$	28,93(3)	$H_6C^+ \rightleftharpoons H_5C + H^+$	H_6C^+ / H_5C	1,51(6)
(5,1)	$C^{5-} + 5H^+ \rightleftharpoons H_5C$	27,42(3)	$H_5C \rightleftharpoons H_4C^- + H^+$	H_5C / H_4C^-	2,34(7)
(4,1)	$C^{5-} + 4H^+ \rightleftharpoons H_4C^-$	25,08(4)	$H_4C^- \rightleftharpoons H_3C^{2-} + H^+$	H_4C^- / H_3C^{2-}	2,46(6)
(3,1)	$C^{5-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3C^{2-}$	22,62(2)	$H_3C^{2-} \rightleftharpoons H_2C^{3-} + H^+$	H_3C^{2-} / H_2C^{3-}	4,29(4)
(2,1)	$C^{5-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2C^{3-}$	18,33(2)	$H_2C^{3-} \rightleftharpoons HC^{4-} + H^+$	H_2C^{3-} / HC^{4-}	8,37(4)
(1,1)	$C^{5-} + H^+ \rightleftharpoons HC^{4-}$	9,96(2)	$HC^{4-} \rightleftharpoons C^{5-} + H^+$	HC^{4-} / C^{5-}	9,96(2)
	Dispersión	0,03			

Se observa que a pesar de que los ligandos CDTA, EGTA y DTPA tienen estructuras parecidas, los valores de pK_a son ligeramente diferentes entre sí y no se presenta correlación alguna.

A partir de los valores de las constantes de acidez de los ligandos fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies, **figuras 14, 15 y 16**.

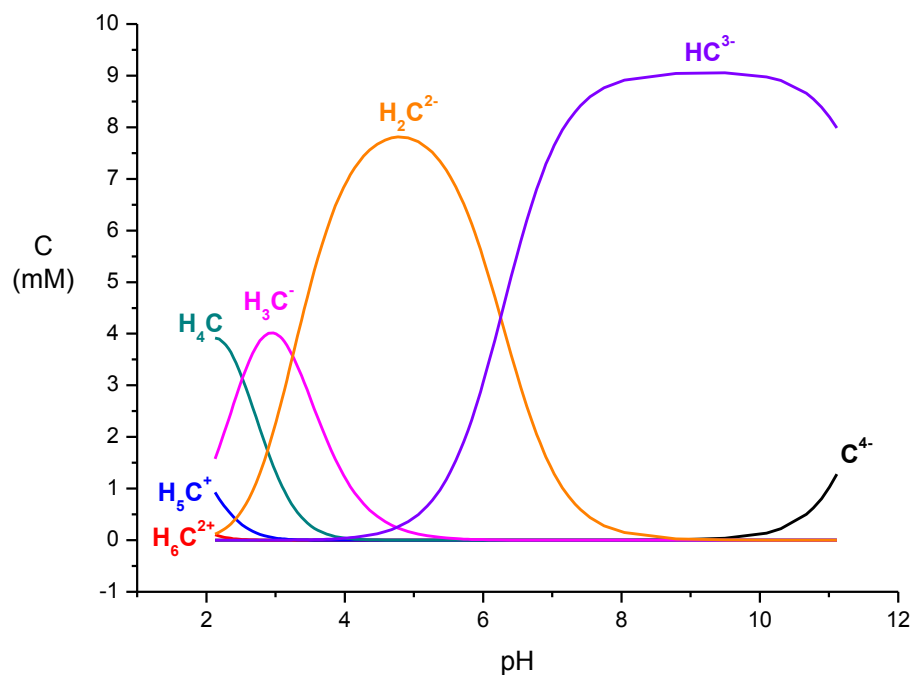


Figura 14. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -CDTA (H_4C) obtenido en KCl 3,0 M, 25 °C y $C = 5 \text{ mM}$.

Se observa que en concordancia con las inflexiones de la **figura 11**, las especies predominantes son HC^{3-} y H_2C^{2-} en los intervalos $6 < pH < 11$ y $4 < pH < 6$, respectivamente. La concentración de las restantes especies va disminuyendo conforme lo hace el pH . Como es sabido, los valores de pH en los puntos de intercepción de las curvas corresponden al valor del pK_a de la especie ácida de la pareja.

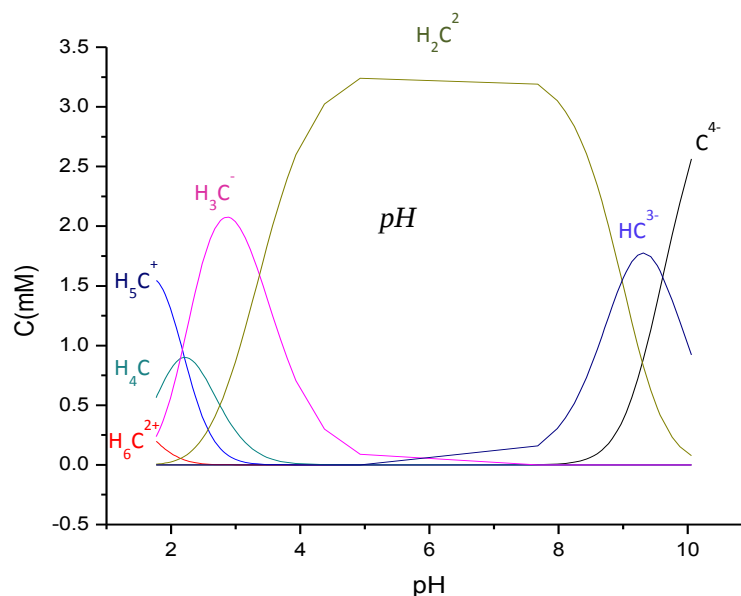


Figura 15. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -EGTA (H_4C) obtenido en KCl 3,0 M, 25 °C y $C = 5$ mM.

En la **figura 15** se muestra el diagrama de distribución para la especie del ligando EGTA, donde la especie predominante es el H_2C^{2-} en el amplio intervalo $3,5 < pH < 9$, lo cual está en concordancia con la inflexión observada en la **figura 12**. En la zona básica $pH > 9$ las especies predominantes son HC^{3-} y C^{4-} . Por debajo de 3,5, la especie H_3C^- predomina hasta un pH cercano a 2. Al igual que en el caso anterior a $pH < 2$ se encuentran evidencias de las especies H_5C^+ y H_6C^{2+} .

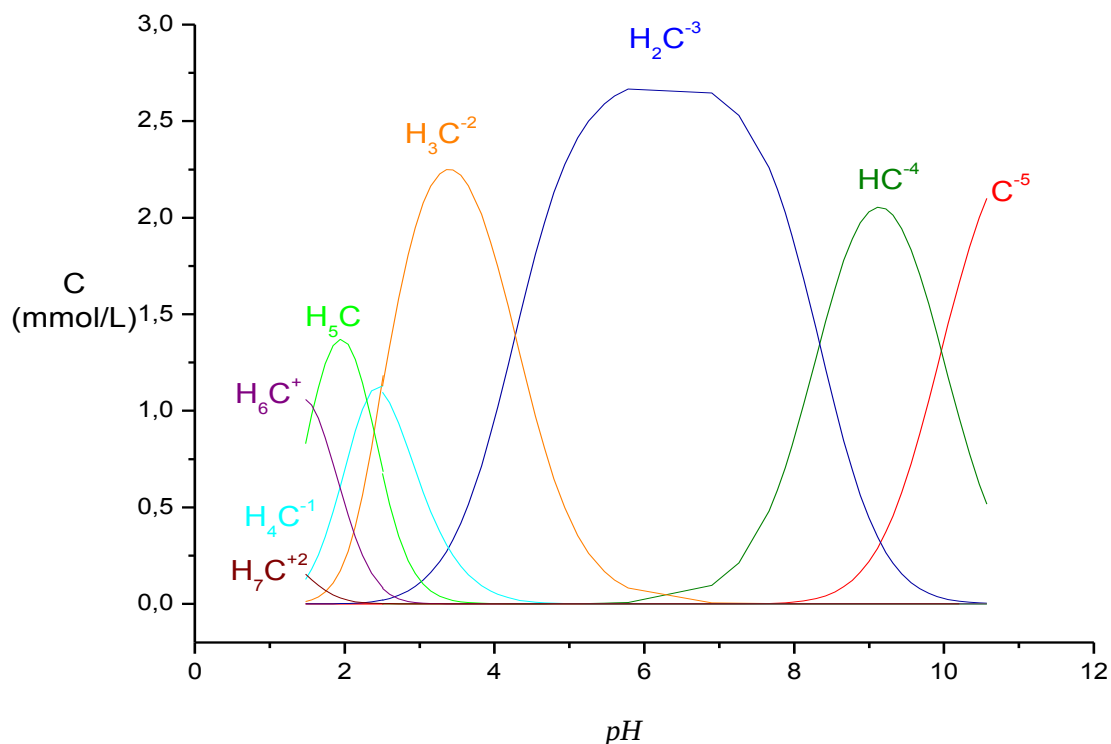


Figura 16. Diagrama de distribución de especies del sistema H^+ -DTPA obtenido en KCl 3,0 M, 25 °C y $C = 5 \text{ mM}$.

Se observa en la **figura 16**, que las especies predominantes son H_3C^{2-} , H_2C^{3-} y HC^{4-} . El ion H_3C^{2-} predomina en el intervalo de $2,5 < \text{pH} < 5,0$ y la especie más abundante es H_2C^{3-} en el intervalo de $4 < \text{pH} < 9$. Finalmente a pH más alcalino predominan la especie HC^{4-} y el ion C^{5-} . Los puntos de intersección de las curvas corresponden a los valores de pK_a mostrados en la **tabla 5**.

Puede verse además en la misma figura, que a pH ácidos se obtuvieron especies protonadas, similares a las encontradas en los sistemas análogos como H^+ -CDTA y el H^+ -

EGTA. Los valores encontrados de los pK_{a6} y pK_{a7} , son en orden de magnitud similares a los reportados para las aminas protonadas.

Al realizar una revisión bibliográfica con relación a las aminas protonadas con grupos atractores cercanos, que influyen la fuerza de ese enlace nitrógeno-hidrógeno, se encontraron los siguientes valores reportados para el 1,2,3-triaminopropano,⁵⁸ **tabla 6**, donde se describe a este ligando el cual es capaz de perder tres protones y convertirse en una especie neutra C. En la **tabla 6** observamos un bajo valor inusual del pK_a , lo que indica que, el efecto inductivo causado por los grupos aminos terminales de la molécula, hacen que la amina ubicada en el carbono dos (amina central) se comporte como un ácido de características similares a un ácido carboxílico, de allí el orden del pK_a obtenido.

Tabla 6. Valores de pK_a del 1,2,3-triaminopropano.⁵⁸

	pK_a	
$H_3C^{3+} - H_2C^{2+}$	3,715(2)	3,72*
$H_2C^{2+} - HC^+$	7,981(1)	7,95*
$HC^+ - C$	9,642(2)	9,59*
Temp (°C)	25	-
Medio iónico	NaCl 0,15 M	-
Ref.	59	60

*errores no reportados

Estos valores de pK_a reportados para el 1,2,3-triaminopropano permiten entonces establecer una analogía con las magnitudes encontradas en algunos valores de pK_a del DTPA de este trabajo, como lo son los pK_{a5} , pK_{a6} y pK_{a7} , **tabla 5**, estos atribuidos entonces a las desprotonaciones de grupos aminos, mientras que los pK_{a1} , pK_{a2} , pK_{a3} y pK_{a4} corresponderán a la de los grupos carboxílicos de la molécula. En la **figura 17** se muestra

un esquema de reacción propuesto, que permitiría explicar los valores de pK_a reportados en la **tabla 5**

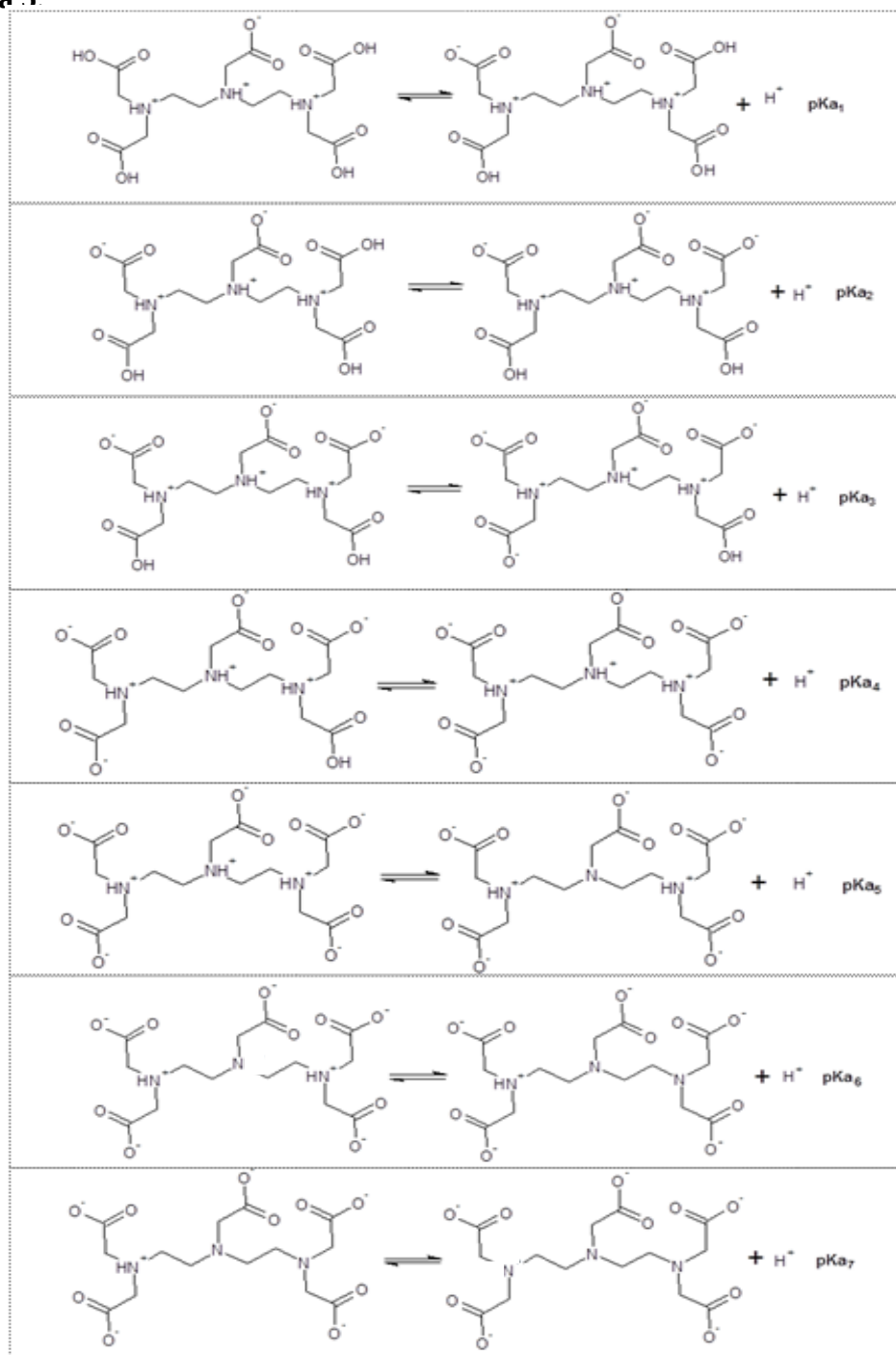


Figura 17. Esquema de reacciones de desprotonación del DTPA.⁵⁷

A modo comparativo, en la tablas 7, 8 y 9 se muestran los valores de pK_{ai} reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo para CDTA, EGTA y DTPA, respectivamente.

Tabla 7. Valores de pK_{ai} reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo para el ligando CDTA.

pK_{a1}	-	-	-		1,2(4)
pK_{a2}	-	-	-		1,50(7)
pK_{a3}	2,4	2,40	2,40	2,42	2,52(3)
pK_{a4}	3,5	3,55	3,30	3,59	3,25(2)
pK_{a5}	6,12	6,14	7,56	6,12	6,25(3)
pK_{a6}	11,70	11,70	10,80	12,3	11,91(2)
Medio iónico/M	KCl 0,1 M	KNO ₃ 0,1 M	-	KNO ₃ 0,1 M	KCl 3,0
T/°C	20	20	-	25	25
Ref.	33, 61	63	62	41	este trabajo

La bibliografía no reporta los errores

Se observa que los valores de los pK_{a3} , pK_{a4} , pK_{a5} y pK_{a6} son muy similares con pequeñas diferencias atribuibles a las distintas escalas de actividad empleadas. Se ve además que en este trabajo se lograron determinar los valores de los pK_{a2} y pK_{a1} , que no habían sido reportados hasta el momento para este ligando.⁵⁶

Tabla 8. Valores de pK_{ai} reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo para el ligando EGTA.

pK_{ai}					
pK_{a1}					1.52(4)
pK_{a2}					2,07(4)
pK_{a3}	2,00	2,08	2,46	2,4	2,35(3)
pK_{a4}	2,65	2,73	2,82	2,5	3,57(3)
pK_{a5}	8,85	8,93	8,90	8,67	9,22(6)
pK_{a6}	9,46	9,54	9,51	9,22	9,69(4)
T °C	25	25	25	20	25
Medio iónico/M		KNO ₃ 0,1 M	KNO ₃ 0,1 M	KNO ₃ 1 M	KCl 3,0 M
Ref.	40	44	41	64	este trabajo

La bibliografía no reporta los errores

Los valores pK_a obtenidos en este trabajo son parecidos a los reportados en la bibliografía. En este trabajo pudo obtenerse los valores de pK_{a1} y pK_{a2} que no habían sido reportados antes en KCl 3,0 M a 25 °C.

Finalmente, la **tabla 9** muestra a modo comparativo los valores de pK_{ai} reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo para el ligando DTPA.

Tabla 9. Valores de pK_{ai} reportados en la bibliografía y los obtenidos en este trabajo para el ligando DTPA.

Especies		pK_{ai}				
pK_{a1}						0,7(2)
pK_{a2}						1,51(6)
pK_{a3}	1,85	2,03	1,79	1,5	1,8	2,34(7)
pK_{a4}	2,49	2,76	2,56	2,64	2,55	2,46(6)
pK_{a5}	4,03	4,62	4,42	4,27	4,33	4,26(4)
pK_{a6}	8,09	8,56	8,76	8,60	8,60	8,37(4)
pK_{a7}	9,32	10,03	10,42	10,58	10,58	9,96(2)
T/°C	25	25	25	20	20	25
Medio iónico/M	NaCl 1,0 M	KCl 3,0 M	KNO ₃ 0,1 M	KCl 0,1 M	KNO ₃ 0,1 M	KCl 3,0 M
Ref.	37	35	64	65	59	este trabajo

La bibliografía no reporta los errores

Se observa que los valores de los pK_{a4} , pK_{a5} , pK_{a6} y pK_{a7} obtenidos son muy similares a los de la bibliografía, las pequeñas diferencias pudieran ser atribuidas a las distintas escalas

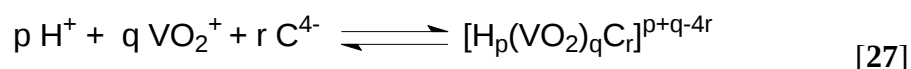
de actividad empleadas. En este trabajo se logró determinar los valores de los pK_{a1} y pK_{a2} que han sido muy poco estudiados.

Imbert, ⁶⁰ también estudió los valores de pK_a del DTPA, encontrando la misma cantidad de reacciones de desprotonación propuestas en este trabajo y asignando el valor del pK_{a0} (que corresponde a la especie H_8C^{+3}). Esta zona de pH donde aparece esta especie tiene serias dificultades de medición experimental, por problemas asociados a la acidez libre y al valor de j_H .

V.2. Estudio de los Sistemas $H^+VO_2^+-CDTA$, $H^+VO_2^+-EGTA$ y $H^+VO_2^+-DTPA$

V.2.1. Sistema $H^+VO_2^+-CDTA$

Para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos formados del sistema $H^+VO_2^+-CDTA$, fue empleado el nivel de reacción [27].



El análisis de los datos potenciométricos fue realizado con los programas LETAGROP⁴⁹ y LETAGROP/FONDO.⁵⁵ Debido a problemas de precipitación propios del sistema, sólo pudo obtenerse datos en el intervalo $1,5 \leq pH \leq 4,5$. El modelo que mejor ajustó a los datos experimentales fue la formación de las especies mononucleares $[HVO_2C]^{2-}$, $[H_2VO_2C]^-$, $[H_3VO_2C]$, $[H_4VO_2C]^+$, $[H_5VO_2C]^{2+}$ y el dímero $[H_2(VO_2)_2C]$. Las

constantes de formación obtenidas para estas especies, en el análisis de las funciones $\theta_C(pH)$, $\theta_B(pH)$ y $\theta_{Cf}(pH)$ se muestran en la **tabla 10**.

Tabla 10. Constantes de estabilidad en términos de $\log \beta_{pqr}$ para los complejos (p,q,r) del sistema $H^+-VO_2^+-CDTA$ (KCl 3,0 M, 25 °C) .

Especies	(p, q, r)	$\log \beta_{pqr}$			
$[HVO_2C]^{2-}$	(1, 1, 1)	19,2(1)	19,29(9)	19,30(9)	19,31(4)
$[H_2VO_2C]^-$	(2, 1, 1)	23,5(1)	23,67(8)	23,72(7)	23,73(4)
H_3VO_2C	(3, 1, 1)	27,20(3)	27,24(3)	27,27(3)	27,27(3)
$[H_4VO_2C]^+$	(4, 1, 1)	29,71(4)	29,60(7)	29,64(7)	29,78(6)
$[H_5VO_2C]^{2+}$	(5, 1, 1)	31,97(2)	31,98(3)	32,01(3)	32,00(6)
$H_2(VO_2)_2C$	(2, 2, 1)	28,9(1)	28,8(2)	28,7(2)	28,6(2)
$\sigma(\theta_C)$		0,046			
$\sigma(\theta_B)$			0,087		
$\sigma(\theta_{Cf})$				0,091	
$\sigma(\theta_E) / mV$					1,5

Como se observa en la **tabla 10** las constantes obtenidas para los complejos son bastante elevadas, confiriéndoles una alta estabilidad debido seguramente, a la formación de uno o más anillos en la estructura de los complejos. Este orden de estabilidad aumenta en los complejos mononucleares de la especie menos protonada a la más protonada.

Las **figuras 18 a 21** muestran los datos experimentales en términos de $E(v)$, $\theta_B(pH)$, $\theta_C(pH)$ y $\theta_{Cf}(pH)$ respectivamente, para las relaciones ligando:metal $R = 1, 2$ y 4 , observándose para todas las funciones un excelente ajuste. Los puntos son los valores experimentales y las líneas de trazo continuo, los valores calculados con el promedio de las constantes de estabilidad β_{pqr} .

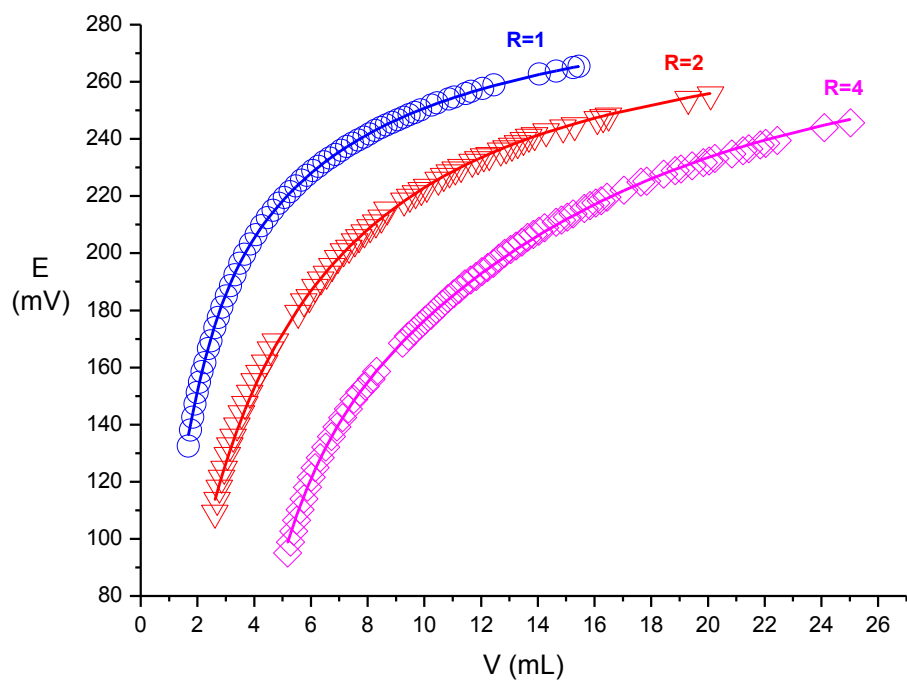


Figura 18. Datos $E(v)$ del sistema $H^+ - VO_2^+ - CDTA$ (KCl 3,0 M, 25 °C), $R = 1, 2$ y 4.

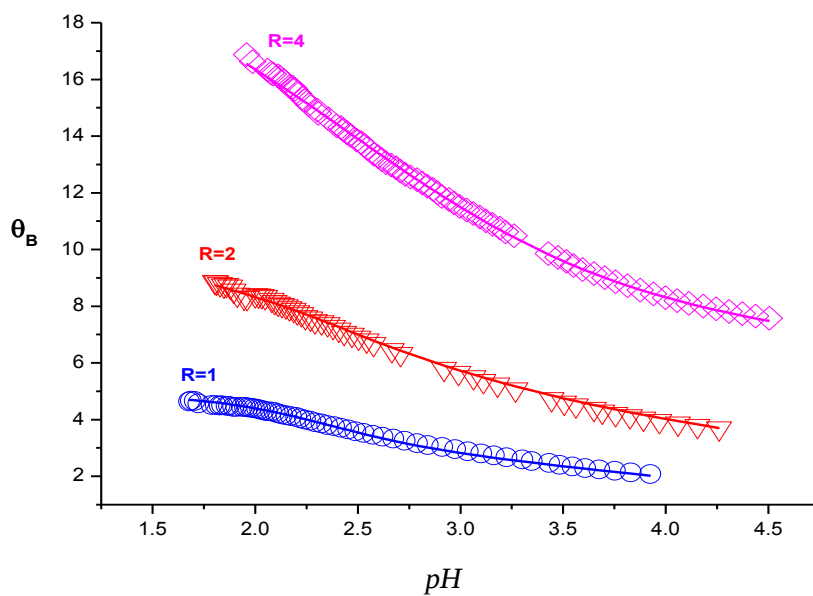


Figura 19. Datos de $\theta_B(pH)$ del sistema $H^+ - VO_2^+ - CDTA$ (KCl 3,0 M; 25 °C), $R = 1, 2$ y 4.

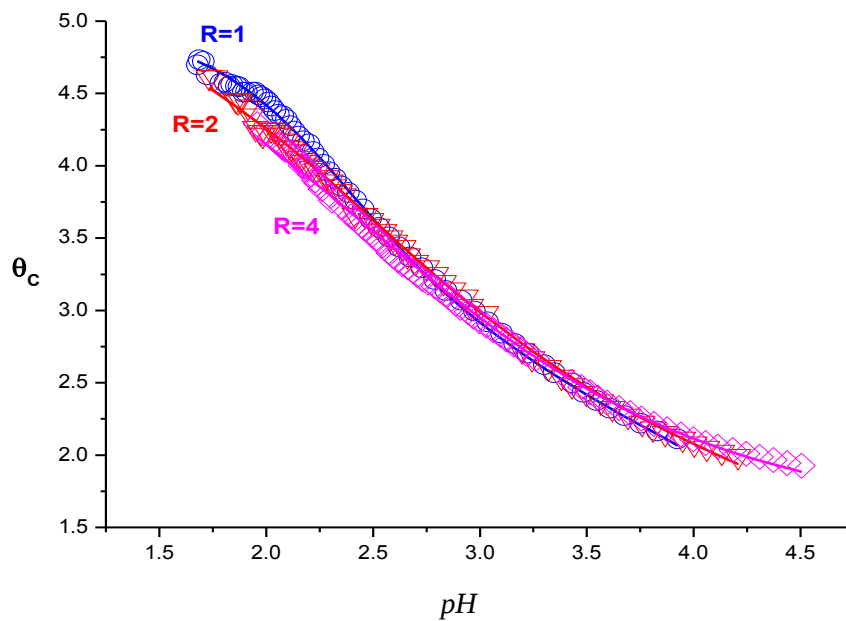


Figura 20. Datos $\theta_c(pH)$ del sistema $H^+-VO_2^+-CDTA$ (KCl 3,0 M; 25 °C), $R = 1, 2$ y 4.

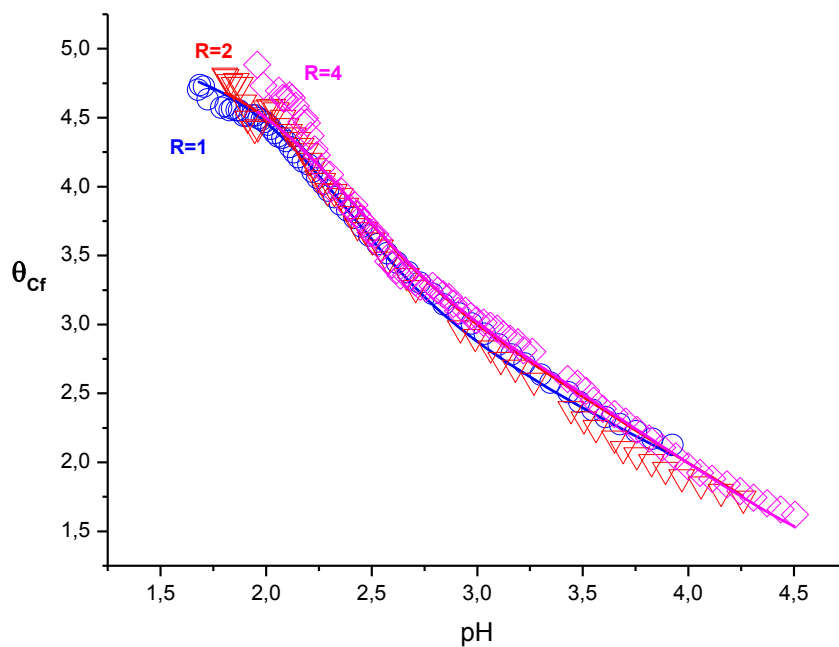


Figura 21. Datos de $\theta_{cf}(pH)$ del sistema $H^+-VO_2^+-CDTA$ (KCl 3,0 M, 25 °C), $R = 1, 2$ y 4.

En la **figura 19** la separación de las curvas, que no aparece en la **figura 20**, se debe a la diferente magnitud de θ_B , según su definición [28], a medida que aumenta **R**, en contraste con la definición de θ_C , de acuerdo a su definición [29], debido a la magnitud del término (Σc_{p01}) que figura en el denominador de esta última ecuación.

$$\theta_B = (\Sigma p c_{p01} + \Sigma\Sigma\Sigma p c_{pqr}) / (b + \Sigma\Sigma q c_{pq0} + \Sigma\Sigma\Sigma q c_{pqr}) \quad [28]$$

$$\theta_C = (\Sigma p c_{p01} + \Sigma\Sigma\Sigma p c_{pqr}) / (c + \Sigma c_{p01} + \Sigma\Sigma\Sigma r c_{pqr}) \quad [29]$$

En el caso de las **figura 21**, las tres curvas se superponen, como se desprende de la definición de la función de formación θ_{Cf} (ec. [30]), y al ser complejos muy estables.

$$\theta_{Cf} = \frac{H-h-(\Sigma p C_{p01} + \Sigma\Sigma p c_{pq0})}{C - \Sigma p C_{p01}} \quad [30]$$

Las **figuras 22-24** representan los diagramas de distribución de especies para las relaciones ligando:metal **R** = 1, 2 y 4, respectivamente.

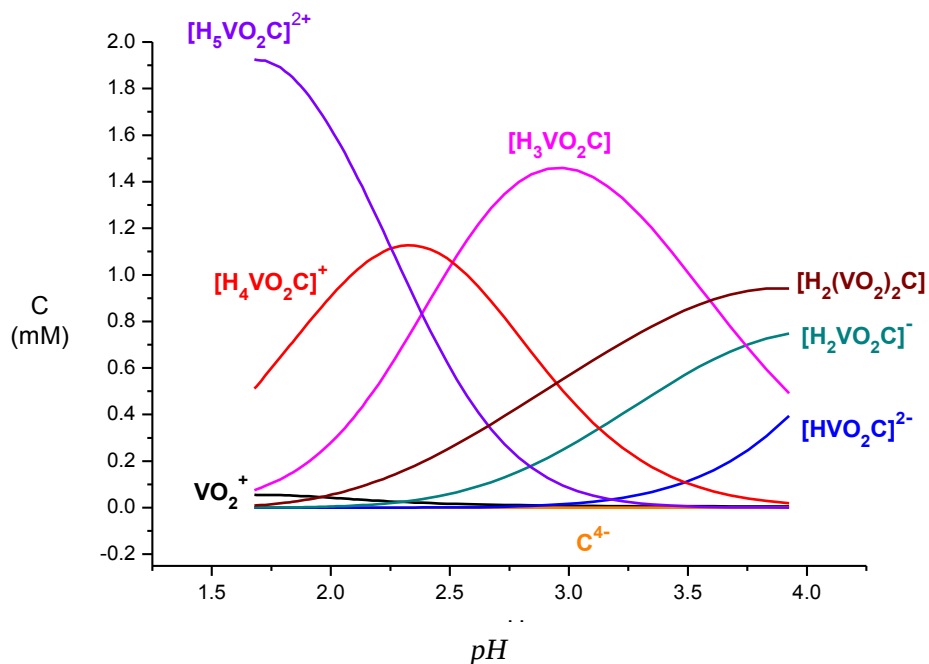


Figura 22. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ \text{-VO}_2^+ \text{-CDTA}^-$ (KCl 3,0 M, 25 °C), $R = 1$.

Se observa que las especies más abundantes son $[\text{H}_5\text{VO}_2\text{C}]^{2+}$ ($1,5 \leq \text{pH} \leq 2,5$), el complejo $\text{H}_3\text{VO}_2\text{C}$ ($2,5 \leq \text{pH} \leq 3,5$), el $[\text{H}_4\text{VO}_2\text{C}]^+$ ($1,8 \leq \text{pH} \leq 2,6$) y finalmente el dímero $\text{H}_2(\text{VO}_2)_2\text{C}$ y la $[\text{H}_2\text{VO}_2\text{C}]^-$, ambos en ($3,0 \leq \text{pH} \leq 4,0$); para esta relación el complejo $[\text{HVO}_2\text{C}]^{2-}$ es el menos abundante.

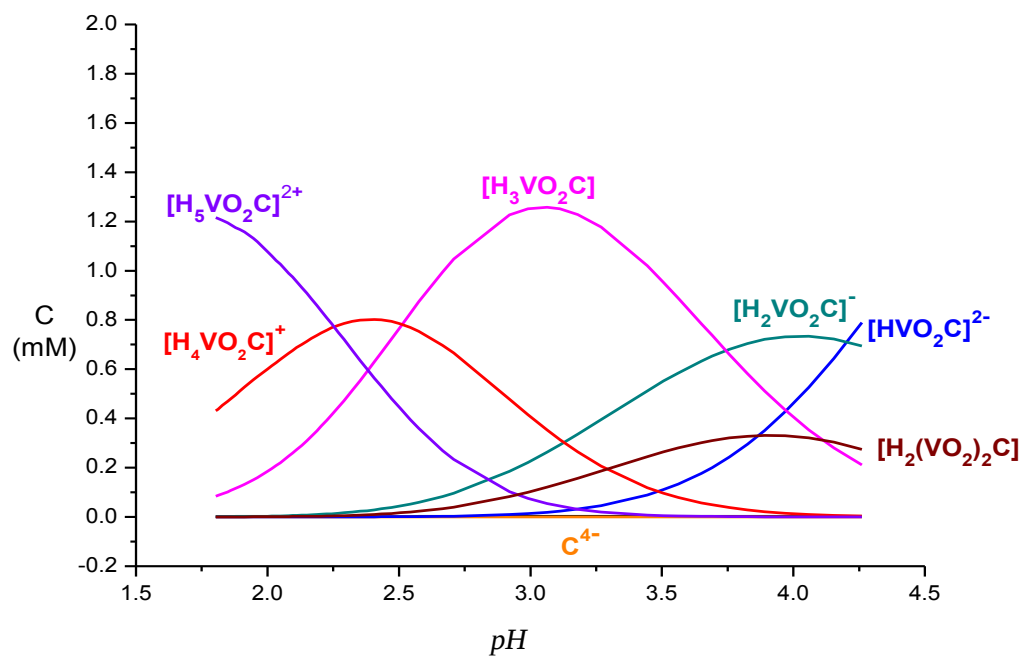


Figura 23. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \text{CDTA}$ (KCl 3,0 M, 25 °C), $R = 2$.

Al pasar a $R = 2$, todas las especie presentes disminuyen su proporción, excepto el $[\text{HVO}_2\text{C}]^{2-}$ que se ve favorecido ligeramente.

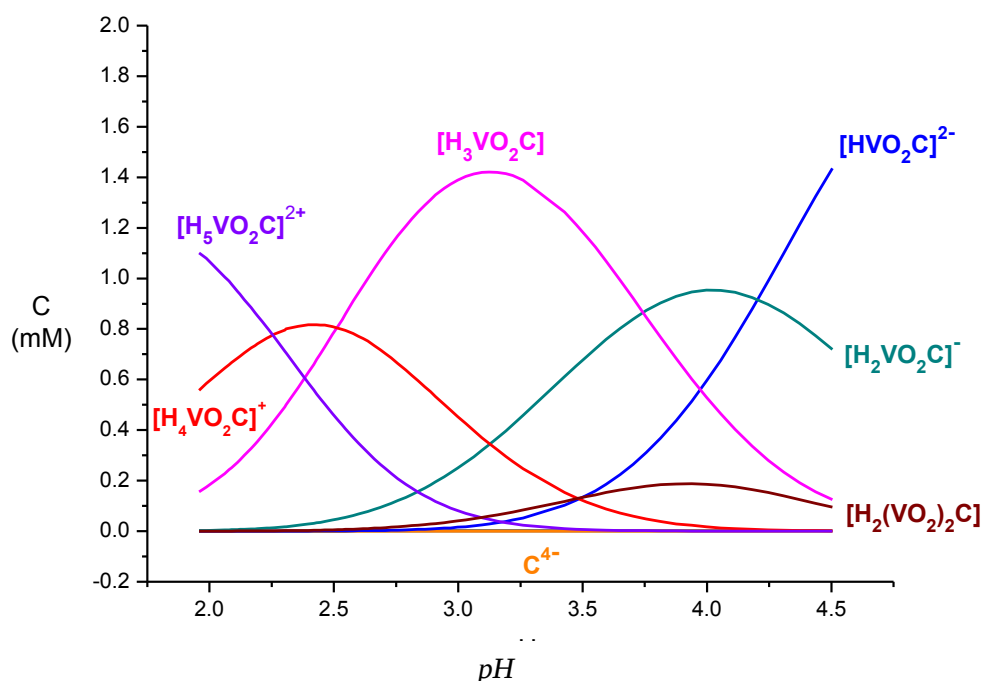


Figura 24. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ \text{-VO}_2^+ \text{-CDTA}$ (KCl 3,0 M, 25 °C), $R = 4$.

Finalmente de estos diagramas se deduce que los complejos *mononucleares* $[\text{H}_2\text{VO}_2\text{C}]^-$, $\text{H}_3\text{VO}_2\text{C}$, $[\text{H}_4\text{VO}_2\text{C}]^+$ y $[\text{H}_5\text{VO}_2\text{C}]^{2+}$ son las especies predominantes para $R = 1$ en el intervalo $1.5 \leq \text{pH} \leq 4,5$. La concentración de estas especies disminuye a medida que aumenta R .

En cuanto al dímero $\text{H}_2(\text{VO}_2)_2\text{C}$ se observa que su concentración disminuye a medida que aumenta la relación ligando:metal R . Esto es atribuible a la gran cantidad de ligando libre presente conforme crece R , lo que disminuye la posibilidad de asociación de dos centros metálicos con una sola molécula de ligando, prevaleciendo la especie $[\text{HVO}_2\text{C}_2]^{2-}$ de forma más significativa a medida que crece dicha relación.

Las **figuras 25-30** se presentan las posibles estructuras de los complejos encontrados en este sistema, **tabla 9**, construidas con el programa HyperChem 8.0.⁶⁶

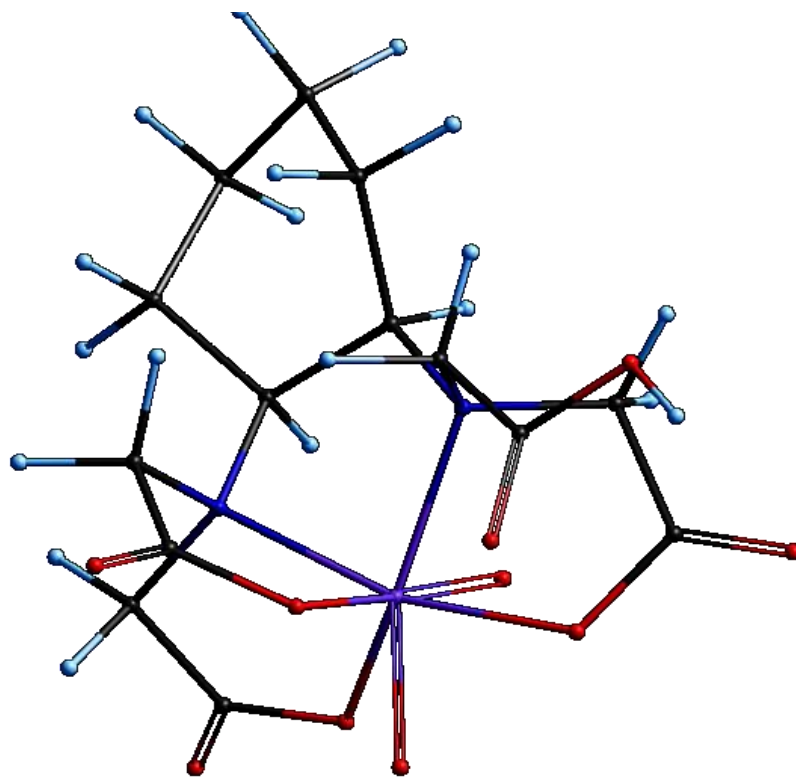


Figura 25. Estructura posible del complejo $[\text{HVO}_2\text{C}]^{2-}$ del sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \text{CDTA}$ construida con el programa HyperChem 8.0. Átomos: C, N, O, H, V.⁶⁶

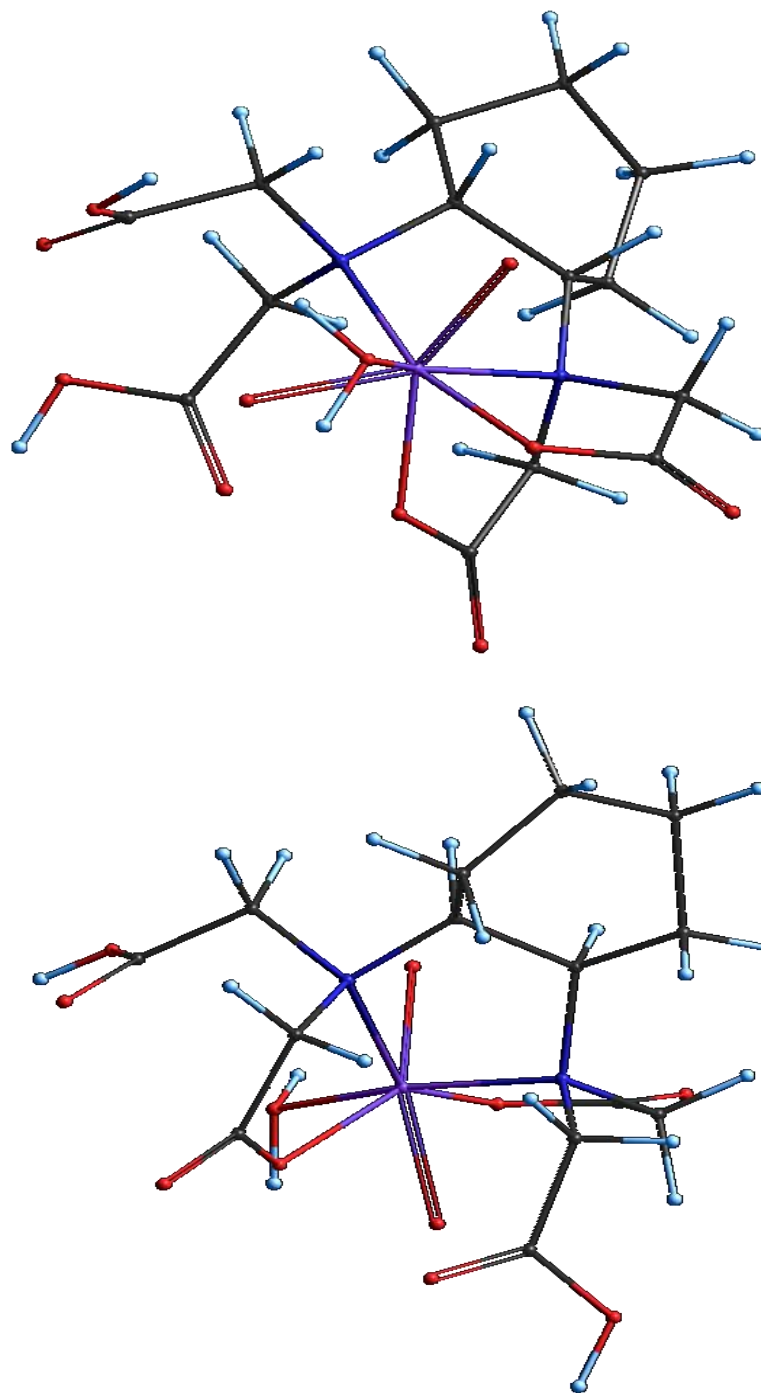


Figura 26. Estructuras posibles del complejo $[H_2VO_2C]^-$ del sistema $H^+-VO_2^+-CDTA$ construida con el programa HyperChem 8.0. Átomos: C, N, O, H, V.⁶⁶

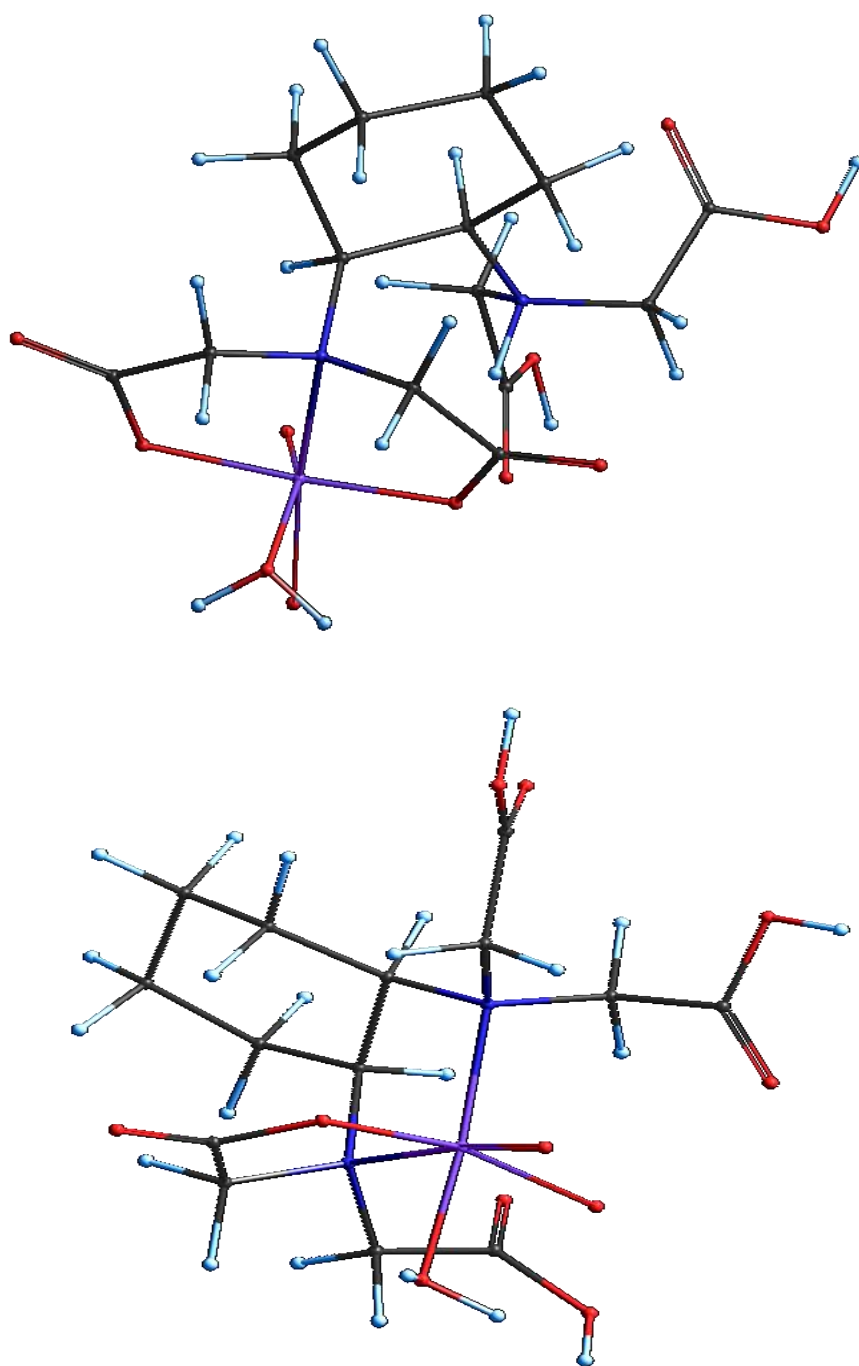


Figura 27. Estructuras posibles del complejo H_3VO_2^+ del sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \text{CDTA}$ construida con el programa HyperChem 8.0. Átomos: C, N, O, H, V.⁶⁶

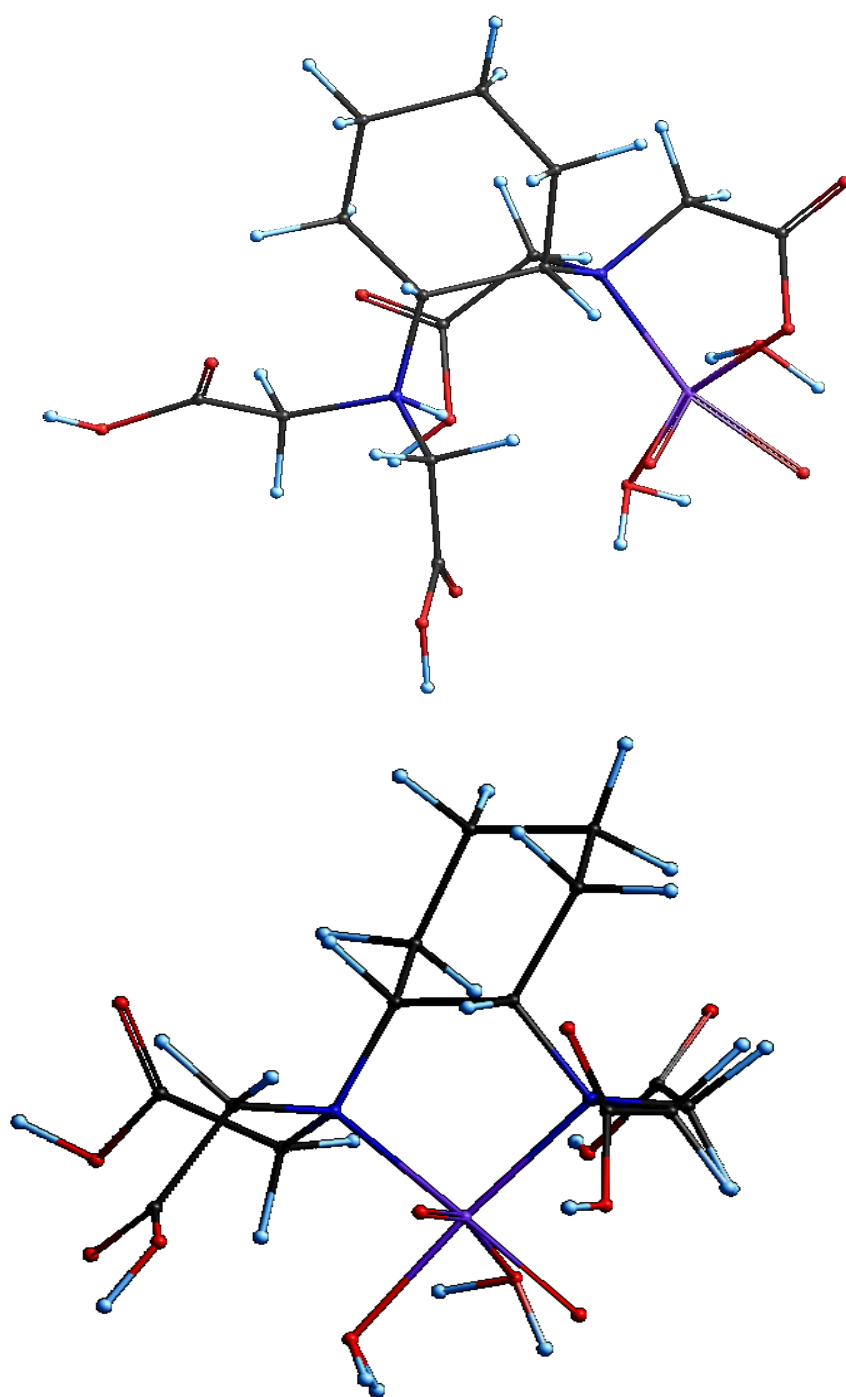


Figura 28. Estructuras posibles del complejo $[H_4VO_2C]^+$ del sistema $H^+-VO_2^+-CDTA$ construida con el programa HyperChem 8.0. Átomos: C, N, O, H, V. ⁶⁶

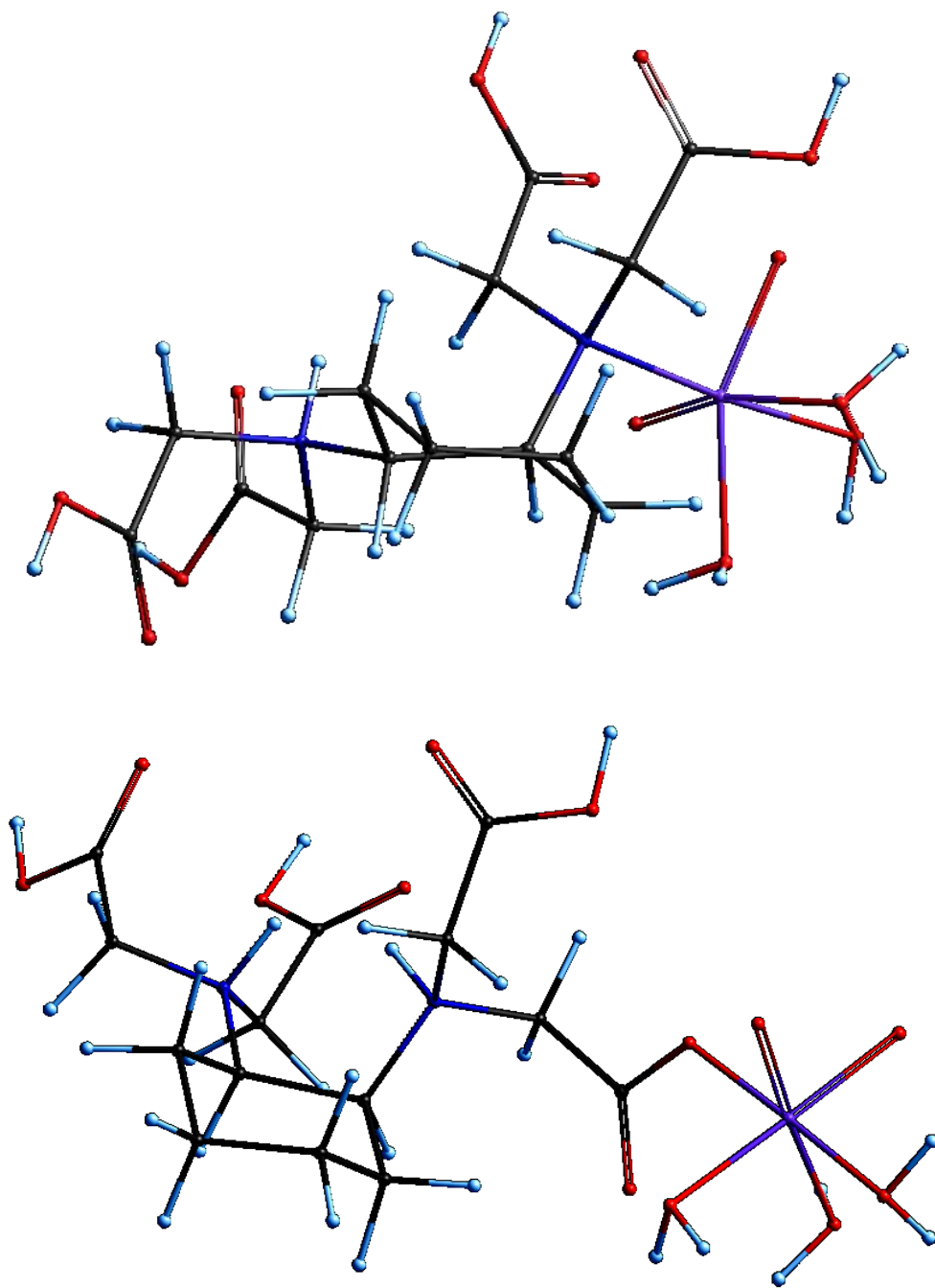


Figura 29. Estructuras posibles del complejo $[H_5VO_2C]^{2+}$ del sistema $H^+-VO_2^+-CDTA$ construida con el programa HyperChem 8.0. Átomos: C, N, O, H, V. ⁶⁶

La **figura 30** presenta la posible estructura del dímero $\text{H}_2(\text{VO}_2)_2\text{C}$ construida con el programa HyperChem 8.0.⁶⁶ Se observa que la coordinación del CDTA a cada uno de los dos grupos VO_2^+ es a través de un nitrógeno del grupo amino y un oxígeno del grupo carboxilato, formando así un anillo de cinco miembros por cada centro metálico, proporcionándole al complejo una gran estabilidad, lo que se traduce en el valor de su constante β_{pqr} .

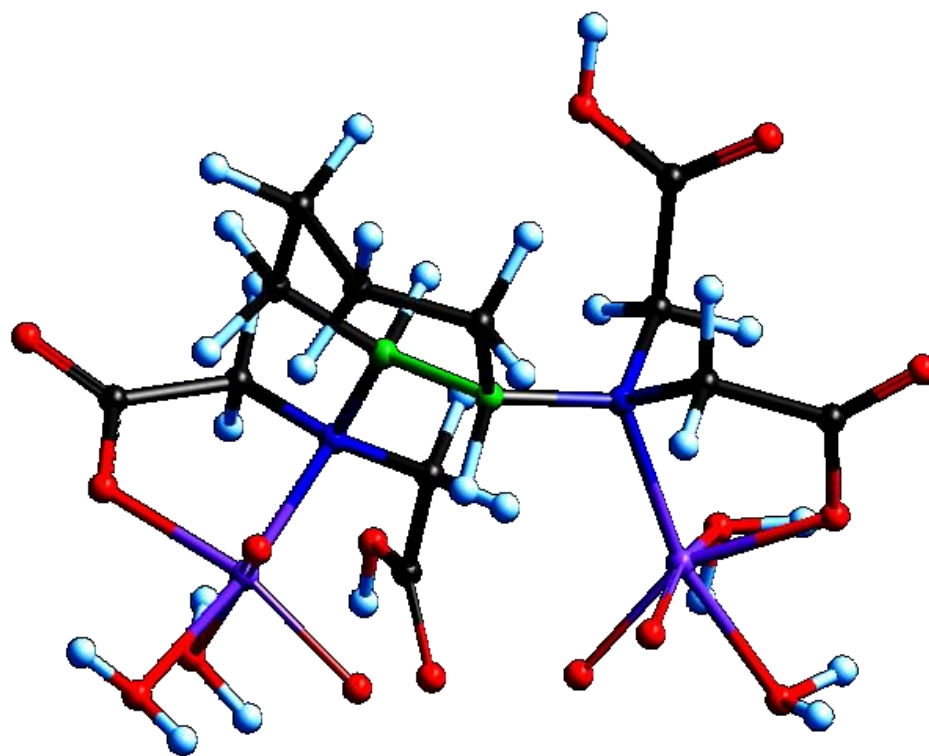


Figura 30. Estructura posible del complejo $\text{H}_2(\text{VO}_2)_2\text{C}$ del sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \text{CDTA}$ construida con el programa HyperChem 8.0. Átomos: C, N, O, H, V y puente N – R – N.⁶⁶

Por otro lado, debido a la aparición de este dímero con el ligando CDTA, se recalcularon los datos del sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \text{EDTA}$ investigado por Rodrigues en 1993,⁶⁷

incluyendo la formación de posibles dímeros. Se encontró que en lugar del complejo $\text{H}_2(\text{VO}_2)_2\text{C}$ encontrado con el CDTA, con la EDTA se formaba la especie $[(\text{VO}_2)_2\text{C}]^{2-}$, la cual existe casi en la misma región de pH aunque en menor proporción. La posible estructura de este complejo $[(\text{VO}_2)_2\text{C}]^{2-}$ formado por la EDTA se muestra en la **figura 31**, donde en este caso cada átomo de vanadio forma dos anillos *quelatos* cinco miembros por cada centro metálico, a través de ambos átomos de nitrógeno y los grupos *carboxilatos* correspondientes.

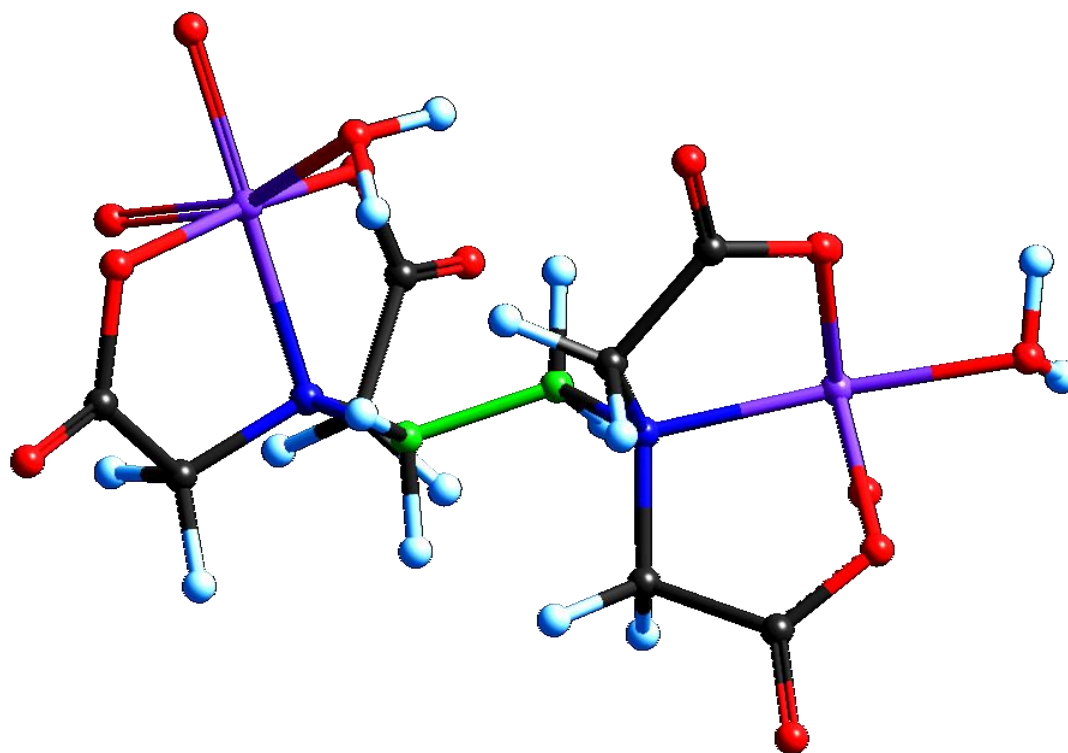


Figura 31. Estructura posible del complejo $[(\text{VO}_2)_2\text{C}]^{2-}$ del sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \text{EDTA}$ construida con el programa HyperChem 8.0. Átomos: C, N, O, H, V y puente N – R – N.

A modo comparativo, la **tabla 11** muestra los valores de las constantes de estabilidad β_{pqr} de los sistemas $H^+ - VO_2^+ - C^{4-}$ para el CDTA (*este trabajo*) y para la EDTA.⁶⁷

Tabla 11. Tabla comparativa de las constantes de estabilidad β_{pqr} de los complejos de los sistemas $H^+ - VO_2^+ - CDTA$ y $H^+ - VO_2^+ - EDTA$.

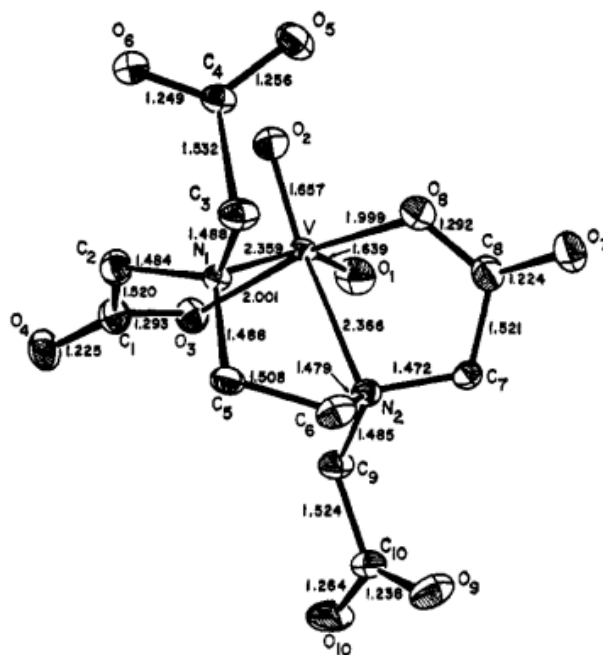
Especies	(p , q, r)	log β_{pqr}	
		CDTA	EDTA
$[HVO_2C]^{2-}$	(1, 1, 1)	19,2(1)	20,75(6)
$[H_2VO_2C]^-$	(2, 1, 1)	23,5(1)	23,9(1)
$[H_3VO_2C]$	(3, 1, 1)	27,20(3)	
$[H_4VO_2C]^+$	(4, 1, 1)	29,71(4)	
$[H_5VO_2C]^{2+}$	(5, 1, 1)	31,97(2)	
$[VO_2C]^{3-}$	(0, 1, 1)		16,87(9)
$[(VO_2)_2C]^{2-}$	(0, 2, 1)		22,36(3)
$H_2(VO_2)_2C$	2, 2, 1	28,9(1)	
$\sigma(\theta_C)$		0,046	0,004
Medio iónico		KCl 3,0 M	NaCl 0,5 M
°C		25	25
Ref.		Este trabajo	70

Se ve que los complejos $[HVO_2C]^{2-}$ y $[H_2VO_2C]^-$ se forman en ambos sistemas y sus constantes son bastante similares. Sin embargo, la especie $[VO_2C]^{3-}$ no se forma en el caso del CDTA y los complejos muy ácidos no lo hacen en el caso de la EDTA, pudiendo esto

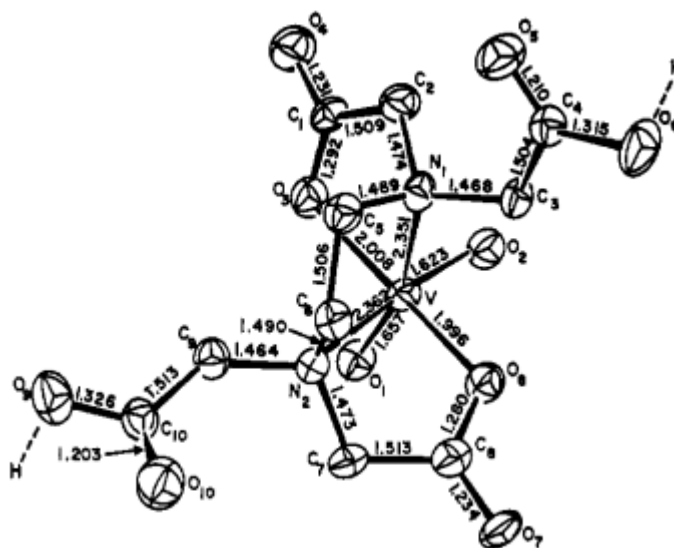
ser atribuido en principio al tamaño y configuración del *punte* que une los átomos de nitrógenos de ambos ligandos.

Respecto al complejo $[\text{VO}_2\text{C}]^{3-}$, que según Rodrigues ⁶⁷ y los cálculos de este trabajo solamente se forma con la EDTA, en la bibliografía han sido reportadas la estructura por difracción de rayos X de las especies $[\text{VO}_2\text{C}]^{3-}$ ⁷¹ y $[\text{H}_2\text{VO}_2\text{C}]^-$, ⁷² **figura 32**. En ambas se observa la formación de sendos anillos *quelato*, amén de dos brazos $-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ libres, que en la segunda están protonados.

Si suponemos que la especie $[\text{VO}_2\text{C}]^{3-}$ es la precursora de la formación del dímero $[(\text{VO}_2)_2\text{C}]^{2-}$ con el EDTA, la adición de un nuevo centro metálico se ve favorecida debido al cambio de una situación de dos anillos, **figura 32(a)**, a una situación de cuatro anillos *quelato*, **figura 31**. Para el caso del CDTA la especie $[\text{VO}_2\text{C}]^{3-}$ no se forma, por lo que el posible precursor para la formación del *dímero* debe ser la especie $[\text{H}_2\text{VO}_2\text{C}]^-$ con CDTA y podemos pensar que posee una estructura similar a la especie con EDTA que se muestra en la **figura 32 (b)**. En este caso no hay cambio en el número de anillos *quelato*, **figura 30**. Este razonamiento podrían justificar por qué no se observa el dímero $[\text{H}_2(\text{VO}_2)_2\text{C}]$ con el EDTA.



(a)



(b)

Figura 32. Estructura por difracción de rayos X de los complejos: (a) $\text{Na}_3[\text{VO}_2(\text{EDTA})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y (b) $\text{NH}_4[\text{VO}_2(\text{EDTAH}_2)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.^{68,69}

También fueron realizados experimentos empleando relaciones con mayor cantidad de metal que de ligando: En las **figuras 33 - 35** se muestran los correspondientes diagramas de distribución de especies para $R = 1.0$, 0.83 y 0.5 , respectivamente.

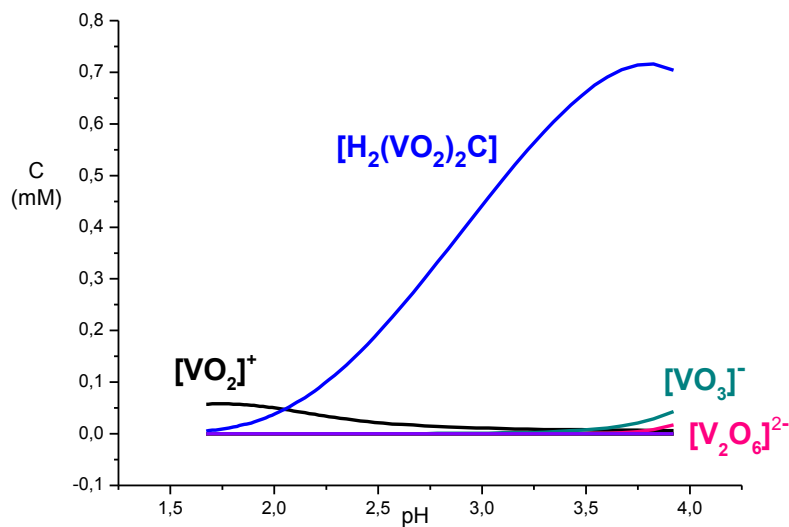


Figura 33 Diagrama de distribución de especies para el sistema $H^+-VO_2^+-CDTA$ (KCl 3,0 M, $25^\circ C$), $R = 1$.

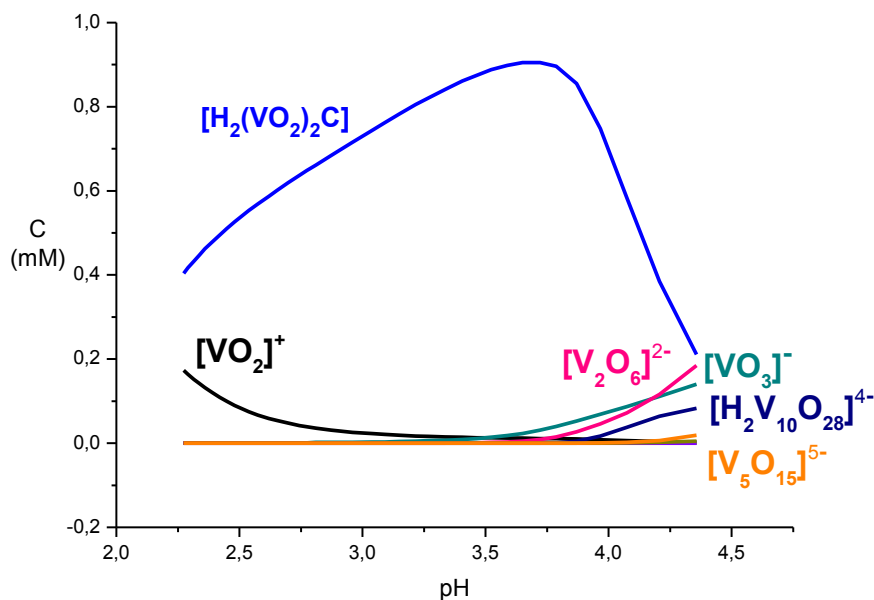


Figura 34. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+-VO_2^+-CDTA$ (KCl 3,0 M, $25^\circ C$), $R = 0,83$.

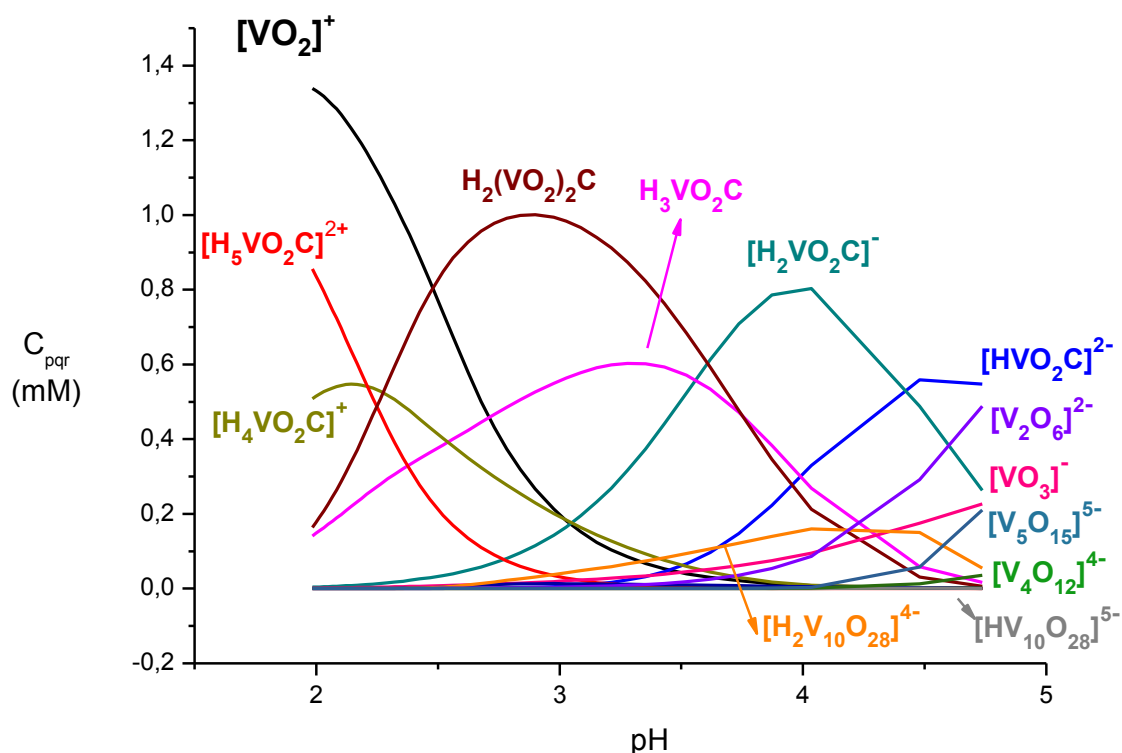


Figura 35. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \text{CDTA}$ (KCl 3,0 M, 25 °C), $R = 0,5$.

Se observa que en estas relaciones con exceso de vanadio, para $\text{pH} < 4,5$ que es el valor máximo alcanzado en este trabajo y en la *referencia*,⁶⁷ aunque hay algo de *metavanadatos* $(\text{VO}_3)_q^{q-}$, la cantidad de *decavanadatos* $\text{H}_n\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{(n-6)-}$ es aún más baja, excepto para la especie $\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{4-}$. Es decir, que la formación de los *metavanadatos* y *decavanadatos* se ve inhibida por la de los complejos con CDTA. Estos complejos son tan fuertes que aún en presencia de un exceso de metal, los productos de la hidrólisis del vanadio(V) se presentan en una proporción muy baja.

En la **figura 36** se muestra un diagrama de distribución de especies simplificado, considerando sólo el dímero $\text{H}_2(\text{VO}_2)_2\text{C}$, los *decavanadatos* y los *metavanadatos*.

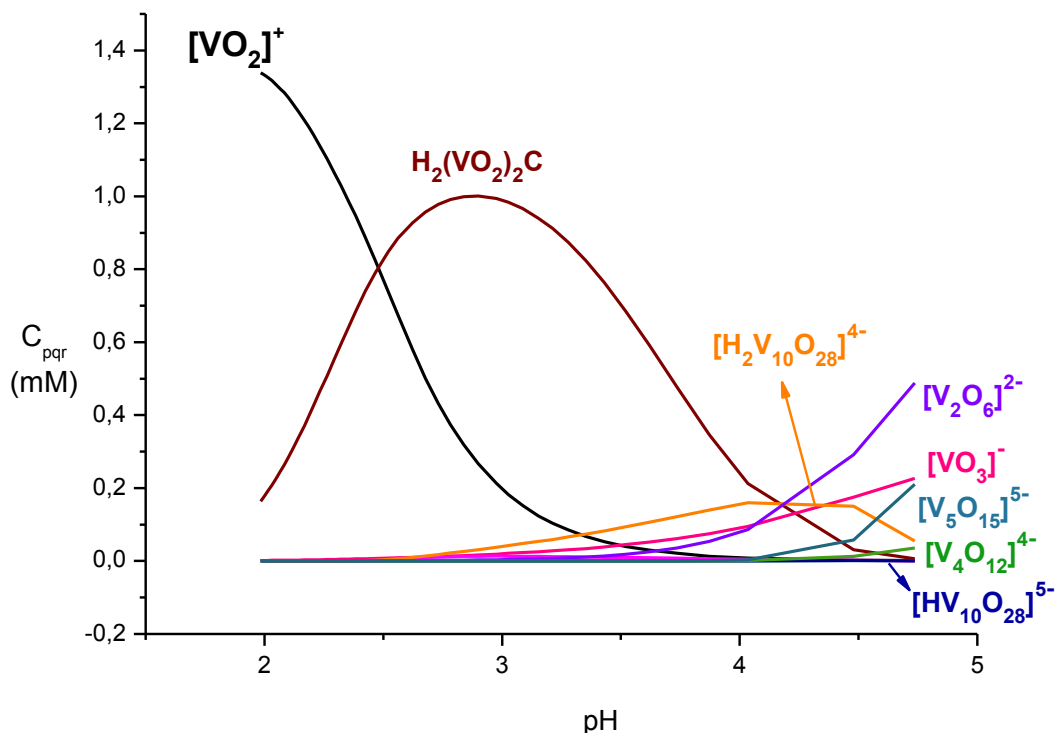


Figura 36. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \text{CDTA}$ (KCl 3,0 M, 25°C), para $R = 0,5$, considerando sólo el dímero $\text{H}_2(\text{VO}_2)_2\text{C}$, los *decavanadatos* y los *metavanadatos*.

Al comparar este diagrama con los las **figuras 33 – 35**, se ve que a medida que aumenta R , la formación de los *metavanadatos* y los *decavanadatos* se dan cada vez en menor proporción.

V.2.2. Sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \text{EGTA}$

Para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos formados del sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \text{EGTA}$, fue empleado el nivel de reacción [27], similarmente al empleado para el estudio del $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \text{CDTA}$. El análisis de las medidas de $\text{emf}(\text{H})$ fue realizado

empleando los programas LETAGROP⁵⁴ y LETAGROP/FONDO,⁵⁵ en los intervalos $1,8 \leq pH \leq 3,7$ para la relación $R = 1$ y $1,8 \leq pH \leq 2,4$ para la relación $R = 2$. Fueron minimizadas las funciones de formación $\theta_C(pH)$, $\theta_{Cf}(pH)$, $\theta_B(pH)$ y $\theta_{Bf}(pH)$.

El modelo que mejor ajusto a los datos experimentales fue suponer la formación de las especies mononucleares $[H_2VO_2C]^-$, $[H_3VO_2C]$ y el dímero $[H_2(VO_2)_2C]$, las constantes de estabilidad se muestran en la **tabla 12**.

Tabla 12. Constantes de estabilidad en términos de $\log \beta_{pqr}$ para los complejos (p,q,r) del sistema $H^+ - VO_2^+ - EGTA$ (KCl 3,0 M, 25°C).

Especies	(p,q,r)	$\log \beta_{pqr}$			
$[H_2VO_2C]^-$	(2,1,1)	25,79(3)	25,84(4)	25,85(4)	25,85(4)
H_3VO_2C	(3,1,1)	28,16(4)	28,21(5)	28,22(5)	28,22(4)
$H_2(VO_2)_2C$	(2,2,1)	29,6(2)	29,6(4)	29,6(3)	29,6(4)
$\sigma\theta_C$		0,038			
$\sigma\theta_B$			0,066		
$\sigma\theta_{Bf}$				0,066	
$\sigma\theta_{Cf}$					0,068

Como se observa en la **tabla 12** las constantes obtenidas para los complejos son bastante elevadas, lo que infiere que son complejos bastante estables.

Las **figuras 37 a 40** muestran los datos experimentales en términos de $\theta_C(pH)$, $\theta_{Cf}(pH)$, $\theta_B(pH)$ y $\theta_{Bf}(pH)$ respectivamente, para las relaciones ligando:metal $R = 1$ y 2 , observándose para todas las funciones un excelente ajuste. Las líneas de trazo continuo fueron construidas suponiendo el modelo y las constantes dadas en la **tabla 12**.

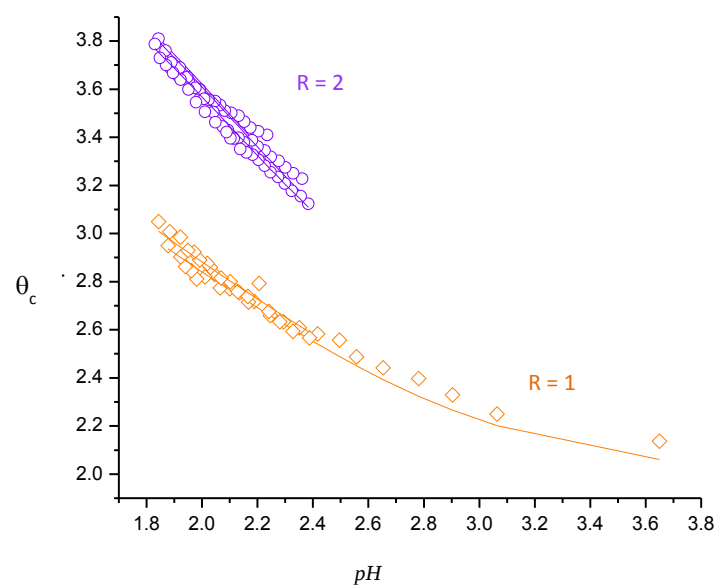


Figura 37 Datos de $\theta_c(pH)$ del sistema $H^+ - VO_2^+ - EGTA$ (KCl 3,0 M, 25 °C), $R = 1$ y 2.

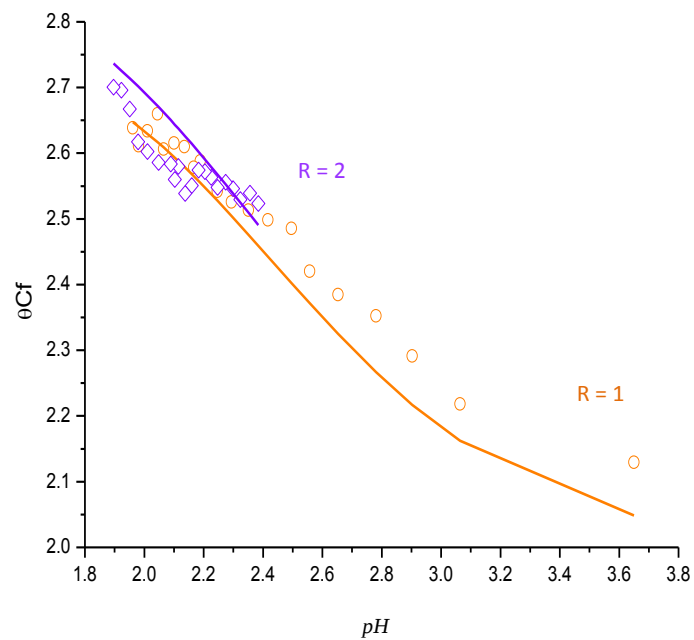


Figura 38 Datos de $\theta_{cf}(pH)$ del sistema $H^+ - VO_2^+ - EGTA$ (KCl 3,0 M, 25 °C), $R = 1$ y 2.

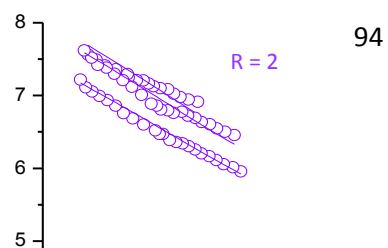


Figura 39 Datos de $\theta_B(pH)$ del sistema $H^+-VO_2^+-EGTA$ (KCl 3,0 M, 25 °C), $R = 1$ y 2.

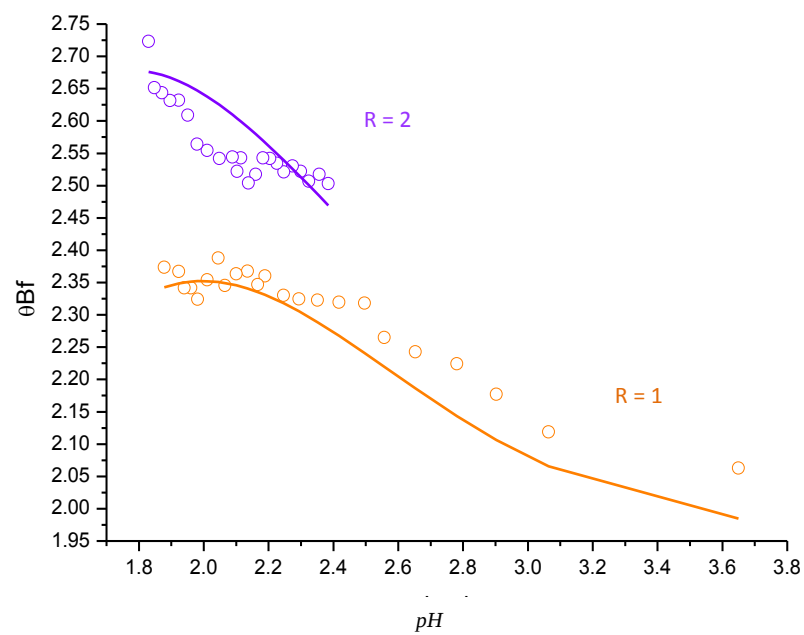


Figura 40. Datos de $\theta_{Bf}(pH)$ del sistema $H^+-VO_2^+-EGTA$ (KCl 3,0 M, 25 °C), $R = 1$ y 2.

Como se observan en la figuras anteriores el sistema es bastante complejo de manejar experimentalmente, la relación $R = 1$ fue la única, en la que se pudieron obtener datos en un intervalo muy corto ($1,8 \leq pH \leq 3,7$) pues el sistema presentó precipitación a pH mayores.

En la **figura 37** se observa un buen ajuste de los datos con el modelo propuesto. Tanto la **figura 37** como la **39**, muestran una separación importante en las curvas $\theta_C(pH)$ y $\theta_B(pH)$, al pasar de $R = 1$ a $R = 2$, lo que permite inferir que la formación de los complejos se ve afectada por un aumento en la proporción de ligando. Sin embargo al observar los correspondientes diagramas de distribución de especies, **figuras 41** y **42**, que fueron contruidos con el modelo y las constantes dadas en la **tabla 12**, el complejo $[H_2VO_2C]^-$ disminuye su concentración marcadamente al aumentar el valor de R , mientras que el complejo más ácido H_3VO_2C aumenta su proporción. El dímero está presente en una cantidad muy pequeña y su formación se ve desfavorecida al pasar de $R = 1$ a $R = 2$.

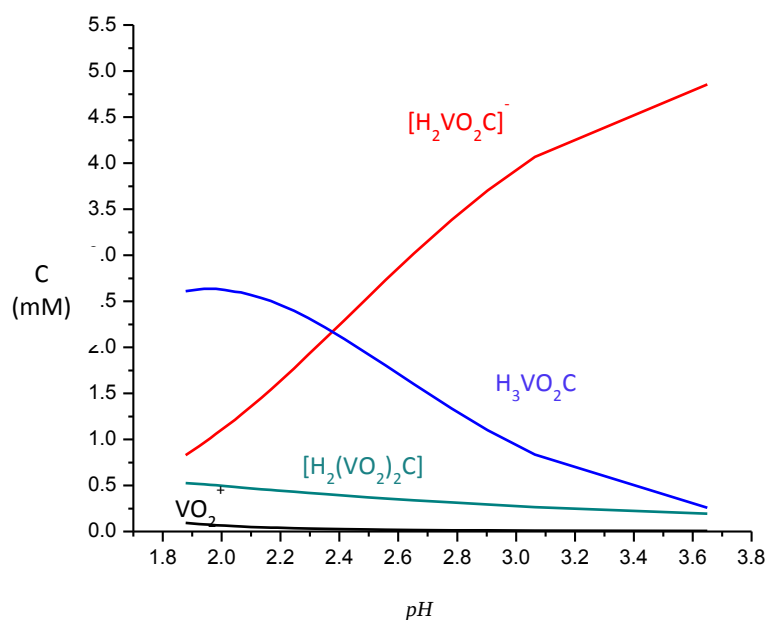


Figura 41 Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - VO_2^+ - EGTA$ (KCl 3,0 M, 25 °C), $R = 1$.

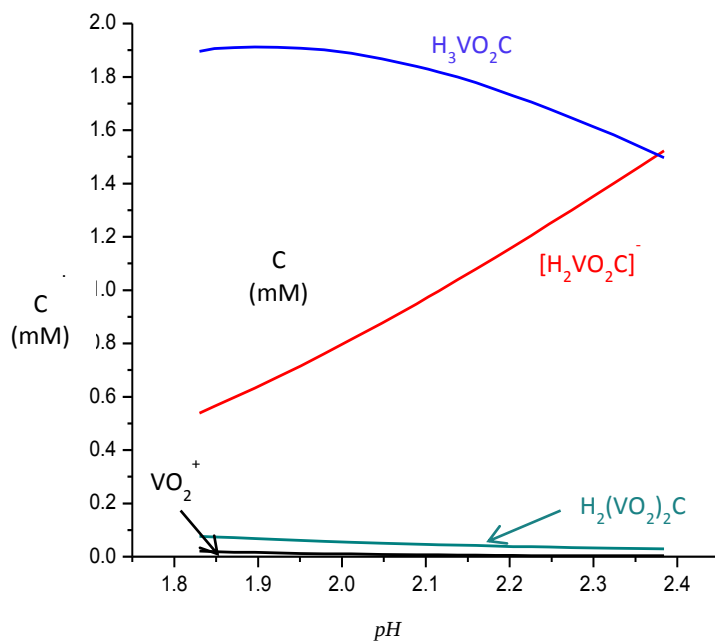


Figura 42. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ \text{-VO}_2^+ \text{-EGTA}$ (KCl 3,0 M; 25 °C), $R = 2$.

En las **figuras 43 a 45** se muestran posibles estructuras para los complejos encontrados, las cuales fueron construidas empleando el programa GaussView 5,⁷⁰ el cual es un programa generador avanzado de visualización molecular del Gaussian.

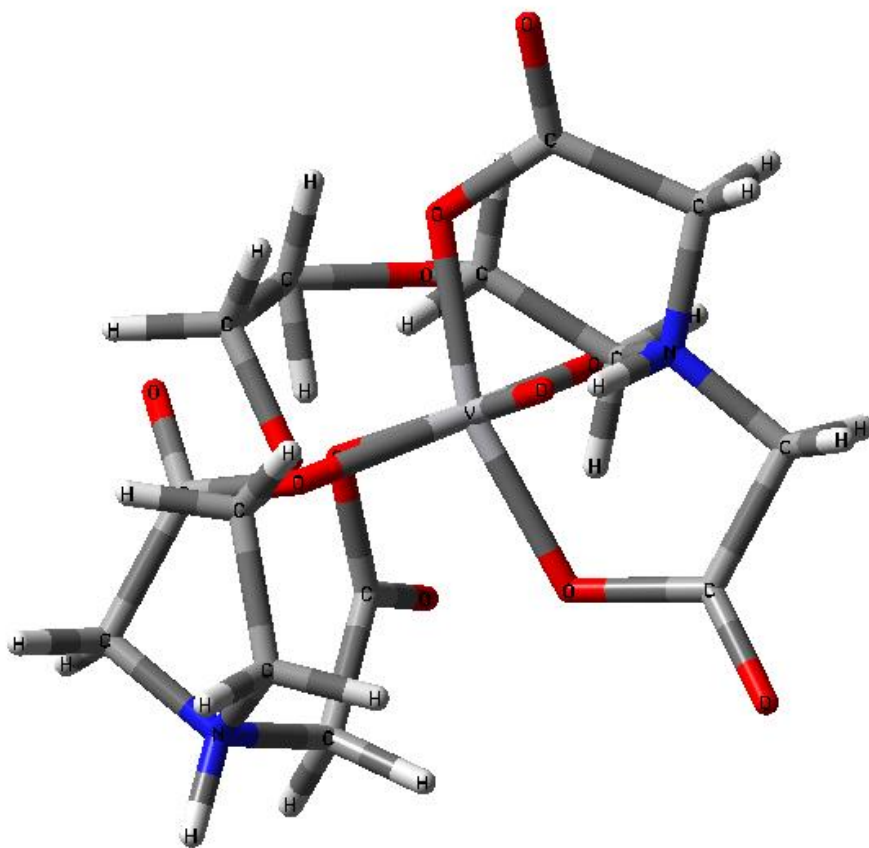


Figura 43 Estructura posible del complejo $[H_2VO_2C]^-$ del sistema $H^+ - VO_2^+ - EGTA$ construida con el programa GaussView 5.⁷⁰

Propuesta considerando que el vanadio está enlazado a los 4 grupos carboxílicos. Los protones están localizados sobre los átomos de N.

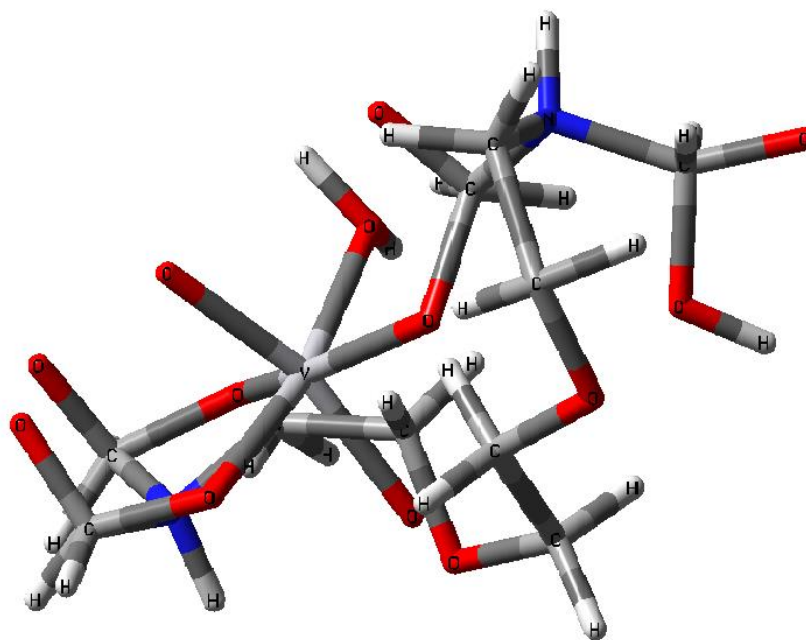


Figura 44. Estructura posible del complejo $\text{H}_3\text{VO}_2\text{C}$ del sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \text{EGTA}$ construida con el programa GaussView 5.⁷⁰

Propuesta considerando que el vanadio está enlazado a los 3 grupos carboxílicos. Los protones están localizados sobre los átomos de N y uno de los grupos carboxílicos.

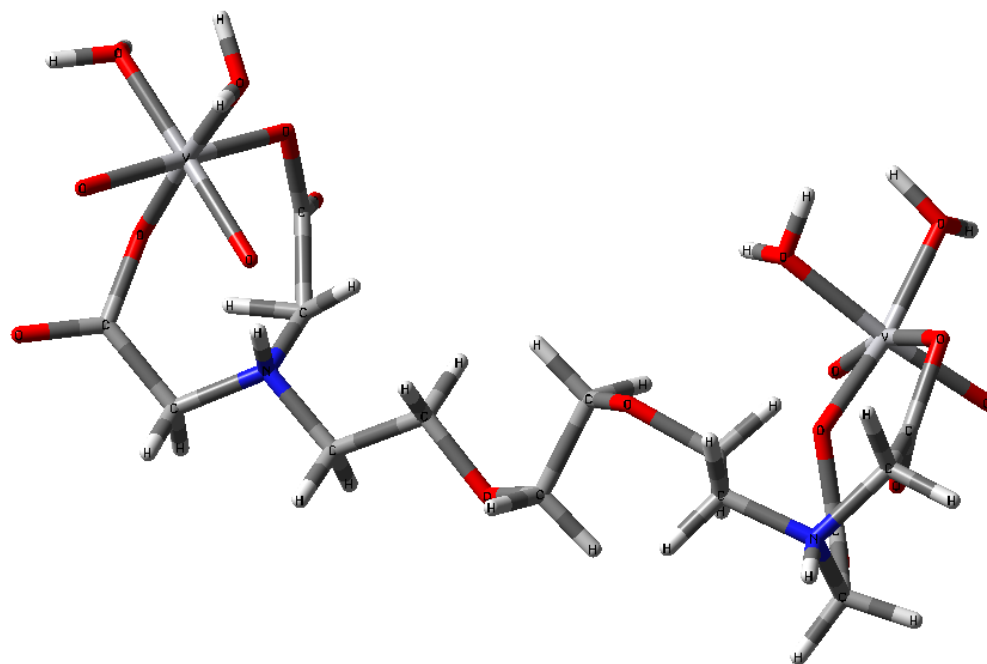


Figura 45 Estructuras posibles del complejo $H_2(VO_2)_2C$ del sistema $H^+-VO_2^+-EGTA$, construida con el programa GaussView 5.⁷⁰

Propuesta considerando que el vanadio está enlazado a los 2 grupos carboxílicos. Los protones están localizados sobre los átomos de N.

V.2.3. Sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$

Para la determinación de las constantes de estabilidad de los complejos formados del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$, fue empleado el nivel de reacción [31]. Para el análisis de las medidas de $emf(H)$ fue realizado empleando los programas LETAGROP⁵⁴ y

LETAGROP/FONDO, ⁵⁵ en los intervalos $1,5 \leq pH \leq 5$ para la relación $R = 1/2, 1$ y 2 .

Fueron minimizadas las funciones de formación $\theta_C(pH)$, $\theta_{Cf}(pH)$, $\theta_B(pH)$ y $\theta_{Bf}(pH)$.



El modelo que mejor ajustó a los datos experimentales fue: $[HVO_2C]^{3-}$, $[H_2VO_2C]^{2-}$, $[H_3VO_2C]^-$, H_4VO_2C , $[H(VO_2)_2C]^{2-}$, $[H_2(VO_2)_2C]^-$ y $H_3(VO_2)_2C$. La **tabla 13** reúne los resultados obtenidos para todas las funciones de formación analizadas.

Tabla 13 Constantes de estabilidad en términos de $\log \beta_{pqr}$ para los complejos (p,q,r) del sistema $H^+ - VO_2^+ - DTPA$ (KCl 3.0 M, 25°C).

Especies	(p,q,r)	$\log \beta_{pqr}$				
$[HVO_2C]^{3-}$	(1,1,1)	20.39(8)	20.35(6)	19.6(3)	19.4<19.8	19.7(2)
$[H_2VO_2C]^{2-}$	(2,1,1)	25.49(5)	25.53(3)	25.06(7)	24.8(1)	25.0(1)
$[H_3VO_2C]^-$	(3,1,1)	28.72(5)	28.72(3)	28.50(4)	28.38(5)	28.4(2)
H_4VO_2C	(4,1,1)	30.78(5)	30.76(3)	30.44(6)	30.28(8)	30.4<30.7
$[H(VO_2)_2C]^{2-}$	(1,2,1)	27.33(5)	27.35(7)	27.63(5)	27.65(6)	27.58(7)
$[H_2(VO_2)_2C]^-$	(2,2,1)	30.67(4)	30.70(6)	30.84(5)	30.91(8)	31.04(6)
$H_3(VO_2)_2C$	(3,2,1)	32.56(8)	32.63(1)	32.87(8)	32.7(1)	32.7<33.2
$\sigma(\theta_C)$		0.048	-	-	-	-
$\sigma\theta_B$		-	0.036	-	-	-
$\sigma\theta_{Cf}$		-	-	0.064	-	-
$\sigma\theta_{Bf}$		-	-	-	0.062	-
$\sigma E/mV$		-	-	-	-	5.46

Como se observa en la tabla13 las constantes de estabilidad obtenidas para los complejos son altas, lo que hace pensar, que los complejos formados deben tener una

estructura de anillos quelatos. Este orden de estabilidad va $\text{H}_3(\text{VO}_2)_2\text{C} > [\text{H}_2(\text{VO}_2)_2\text{C}]^- > \text{H}_4\text{VO}_2\text{C} > [\text{H}_3\text{VO}_2\text{C}]^- > [\text{H}(\text{VO}_2)_2\text{C}]^{2-} > [\text{H}_2\text{VO}_2\text{C}]^{2-} > [\text{HVO}_2\text{C}]^{3-}$. La menor dispersión se obtuvo al minimizar la función (θ_c).

Las **figuras 46 – 50** muestran los datos experimentales en términos de $\theta_B(pH)$, $\theta_{Bf}(pH)$, $\theta_c(pH)$, $\theta_{cf}(pH)$ y $E(v)$, respectivamente, para las relaciones ligando: metal $R = \frac{1}{2}$, 1 y 2.

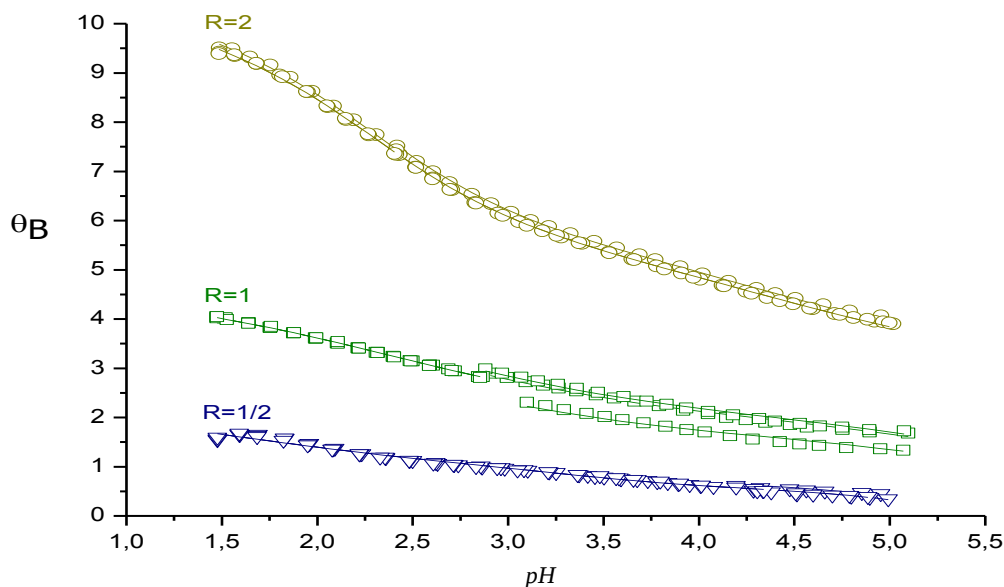


Figura 46. Función $\theta_B(pH)$ del sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \text{DTPA}$ (KCl 3,0 M; 25°C), $R = \frac{1}{2}$, 1 y 2.

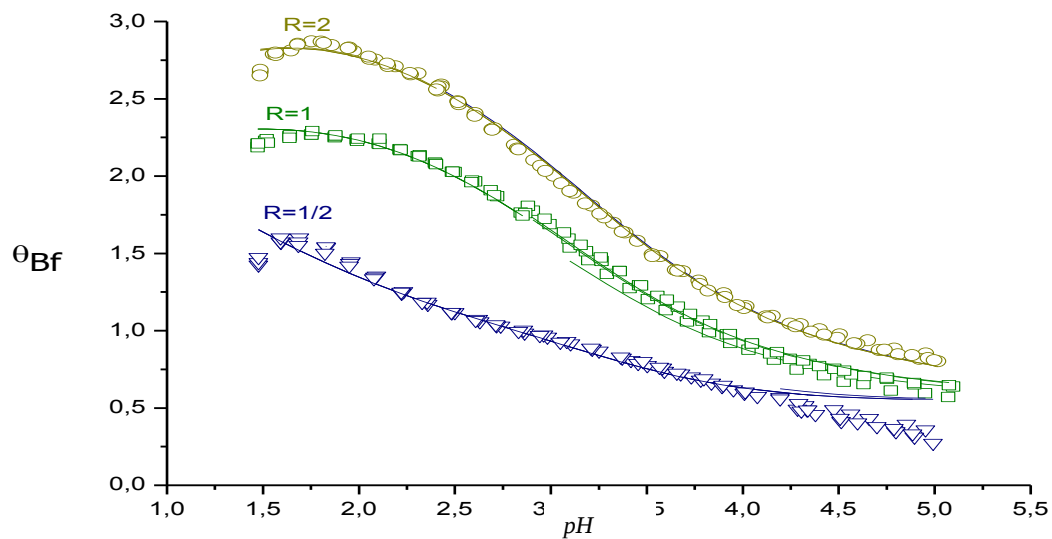


Figura 47 Función $\theta_{Bf}(pH)$ del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$ (KCl 3,0 M; 25°C), $R= \frac{1}{2}$, 1 y 2.

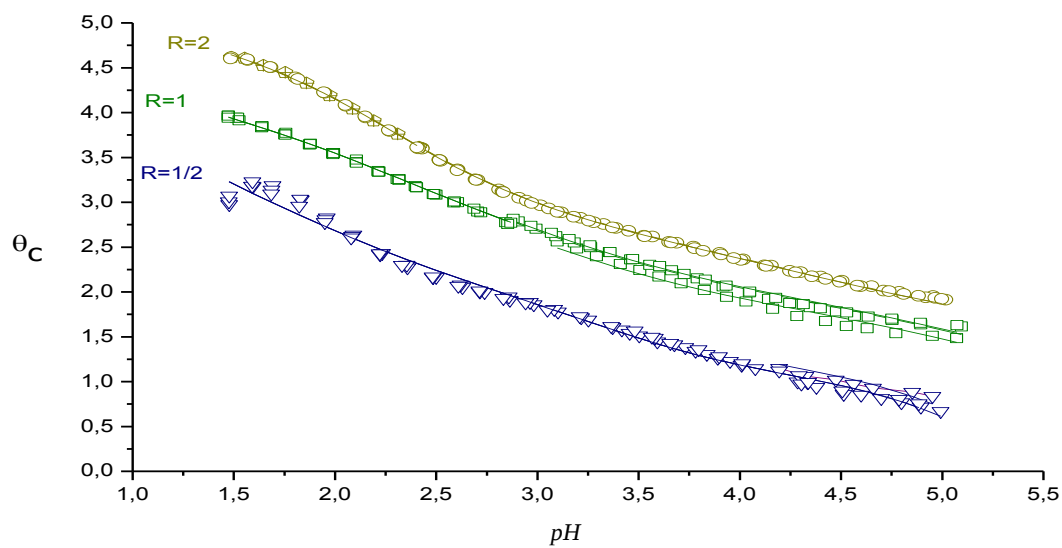


Figura 48. Función $\theta_c(pH)$ del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$ (KCl 3,0 M; 25°C), $R= \frac{1}{2}$, 1 y 2.

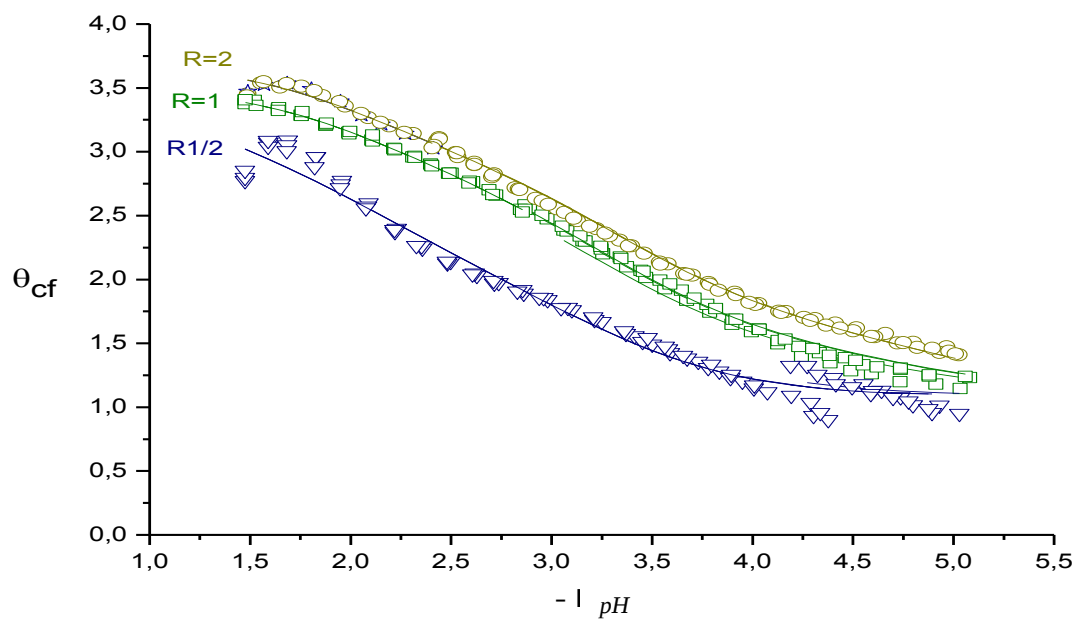


Figura 49. Función $\theta_{Cf}(pH)$ del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$ (KCl 3,0 M; 25°C), $R= \frac{1}{2}$, 1 y 2.

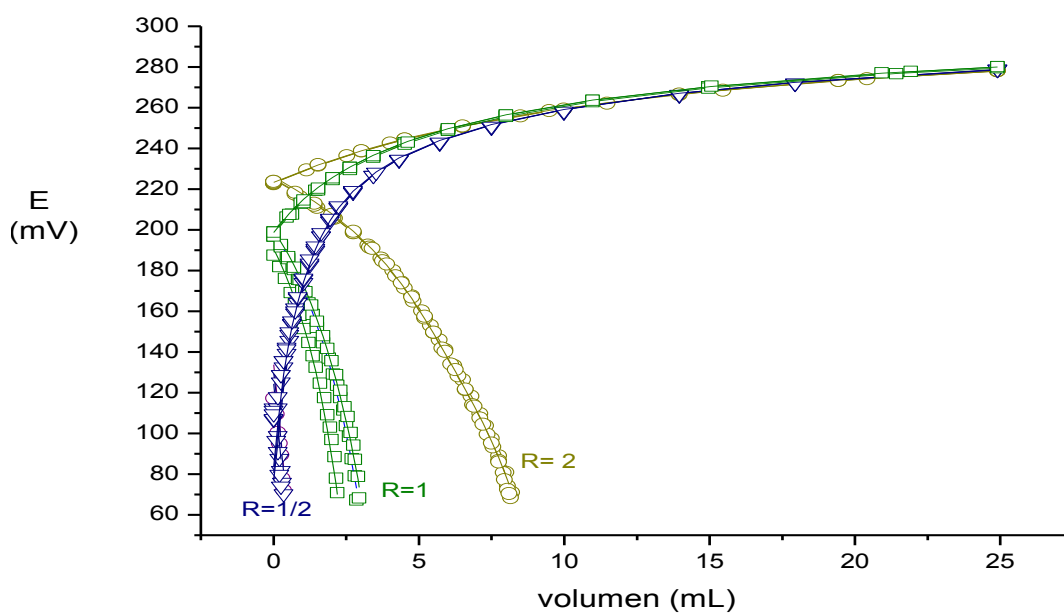


Figura 50 Función potencial vs volumen del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$ (KCl 3.0 M, 25°C), $R= \frac{1}{2}$, 1 y 2.

Como ya fue mencionado, los puntos representan los valores experimentales obtenidos y las líneas de trazo continuo fueron construidas empleando el modelo propuesto en la **tabla 13**, para todas las funciones se observa un excelente ajuste.

A partir de las constantes dadas en la **tabla 13**, fueron construidos los correspondientes diagramas de distribución de especies de este sistema para las relaciones ligando:metal $R = \frac{1}{2}$, 1 y 2, respectivamente, **figuras 51-53**.

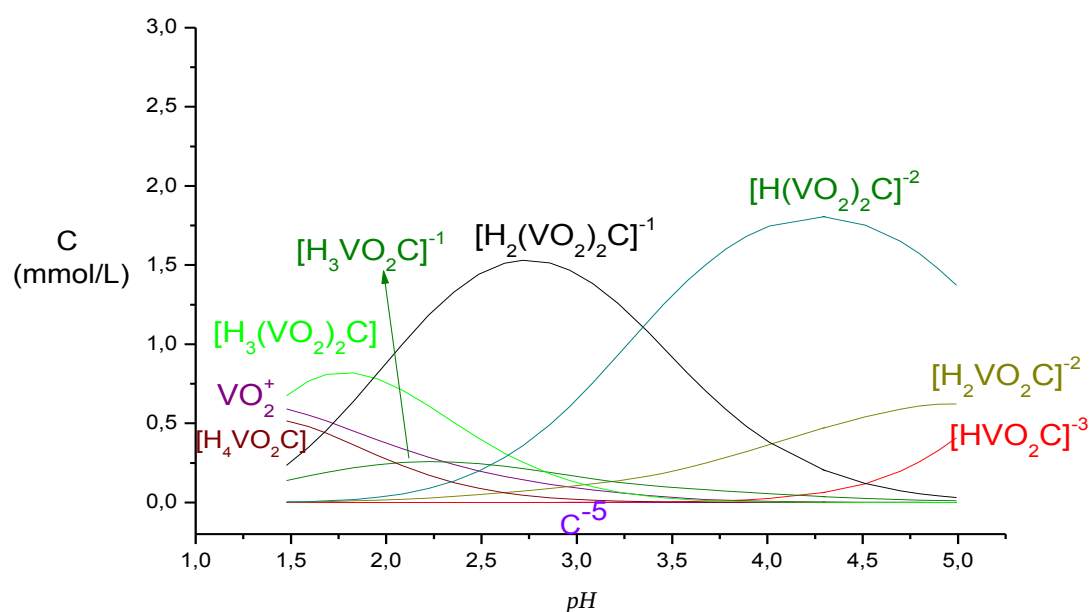


Figura 51. Diagrama de distribución de especies del sistema $H^+ - VO_2^+ - DTPA$ (KCl 3,0 M; 25°C) $R = \frac{1}{2}$.

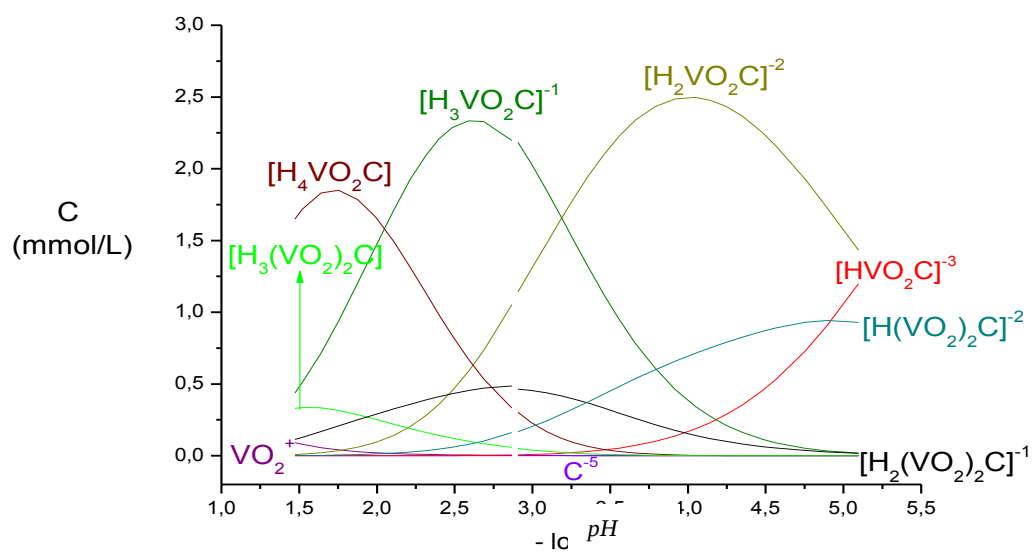


Figura 52 Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \text{DTPA}$ (KCl 3,0 M; 25°C) $R=1$.

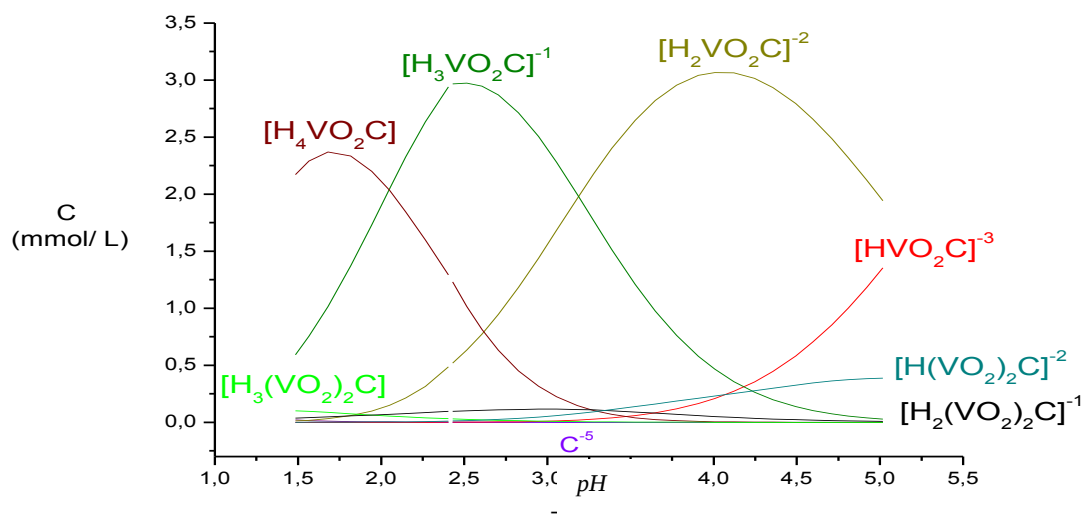


Figura 53. Diagrama de distribución de especies del sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \text{DTPA}$ (KCl 3,0 M; 25°C) $R=2$.

De las figuras anteriores se observa, que se estudió solo una zona muy corta de pH , debido a problemas de precipitación propios del sistema. Para la relación $R= \frac{1}{2}$ (1mol ligando : 2 moles metal) **figura 51**, se observa que los complejos predominantes son $[H(VO_2)_2C]^{-2}$, $[H_2(VO_2)_2C]^{-}$ en el intervalo $1.5 \leq pH \leq 5.0$, una menor proporción del dímero $[H_3(VO_2)_2C]^{-}$ y una pequeña cantidad de V(V) libre a pH muy ácidos.

Al pasar a $R= 1$, **figura 52**, se observa un incremento considerable de la proporción de la mayor parte de los complejos, en detrimento de la concentración del ion VO_2^{+} libre. Las especies $H_4(VO_2)C$, $[H(VO_2)C]^{-3}$ y el dímero $[H(VO_2)_2C]^{-2}$, han aumentado su proporción. Finalmente para la relación $R= 2$, se ven favorecidos solo los complejos $H_4(VO_2)C$, $[H_3(VO_2)C]^{-}$, $[H_2(VO_2)C]^{2-}$ y en menor grado la especie $[H(VO_2)C]^{3-}$.

A continuación se muestran las posibles estructuras de los complejos propuestos obtenidos para el sistema H^{+} - VO_2^{+} -DTPA, construidas con el programa ACD/ChemSketch Freeware.⁷¹

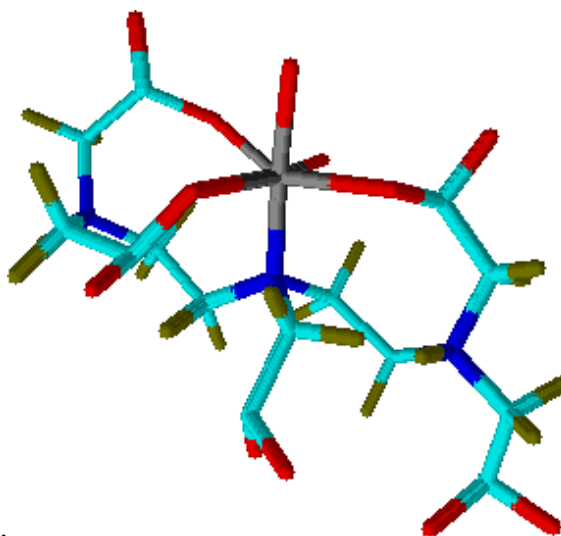


Figura 54. Estructura posible del complejo $[H_2VO_2C]^{-2}$ del sistema H^{+} - VO_2^{+} -DTPA construida con el programa ACDLABS 12.0. Átomos C, N, O, H, V.⁷¹

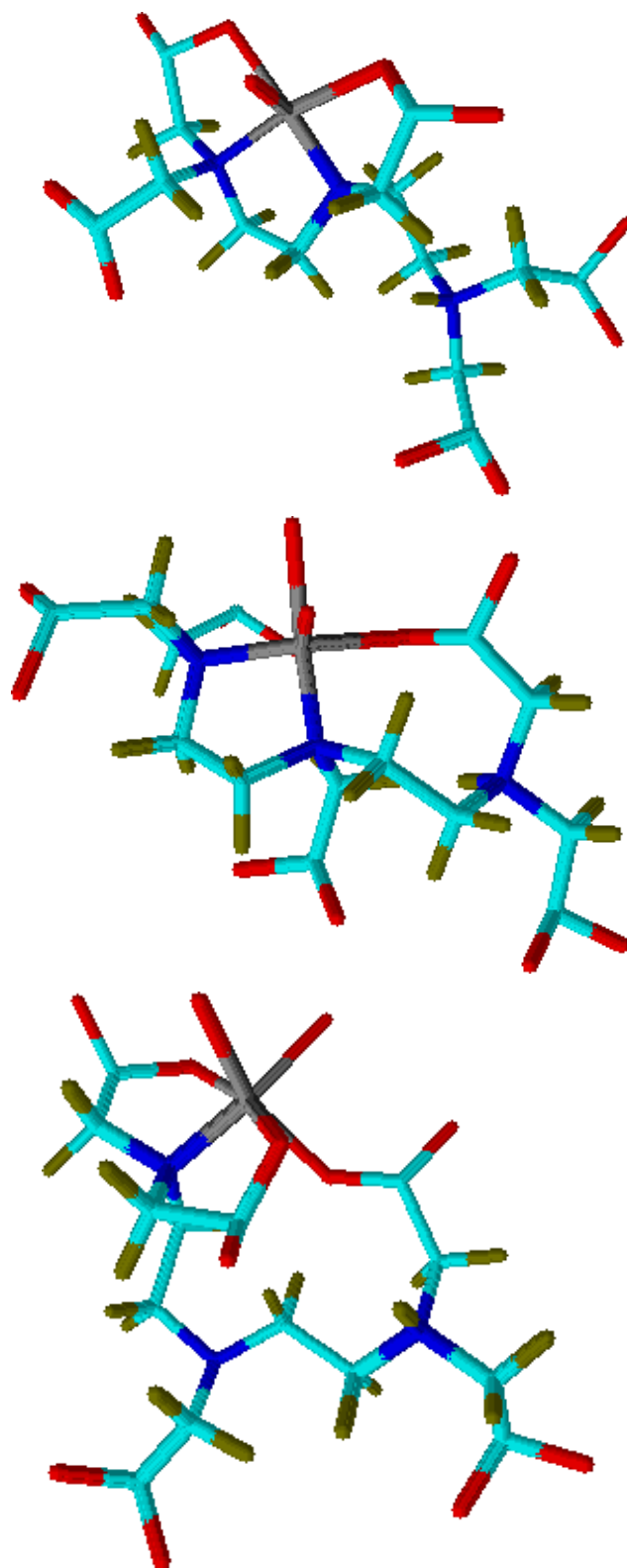


Figura 55. Estructuras posibles del complejo $[\text{HVO}_2\text{C}]^{3-}$ del sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \text{DTPA}$ construida con el programa ACDLABS 12.0. Átomos C, N, O, H, V.⁷¹

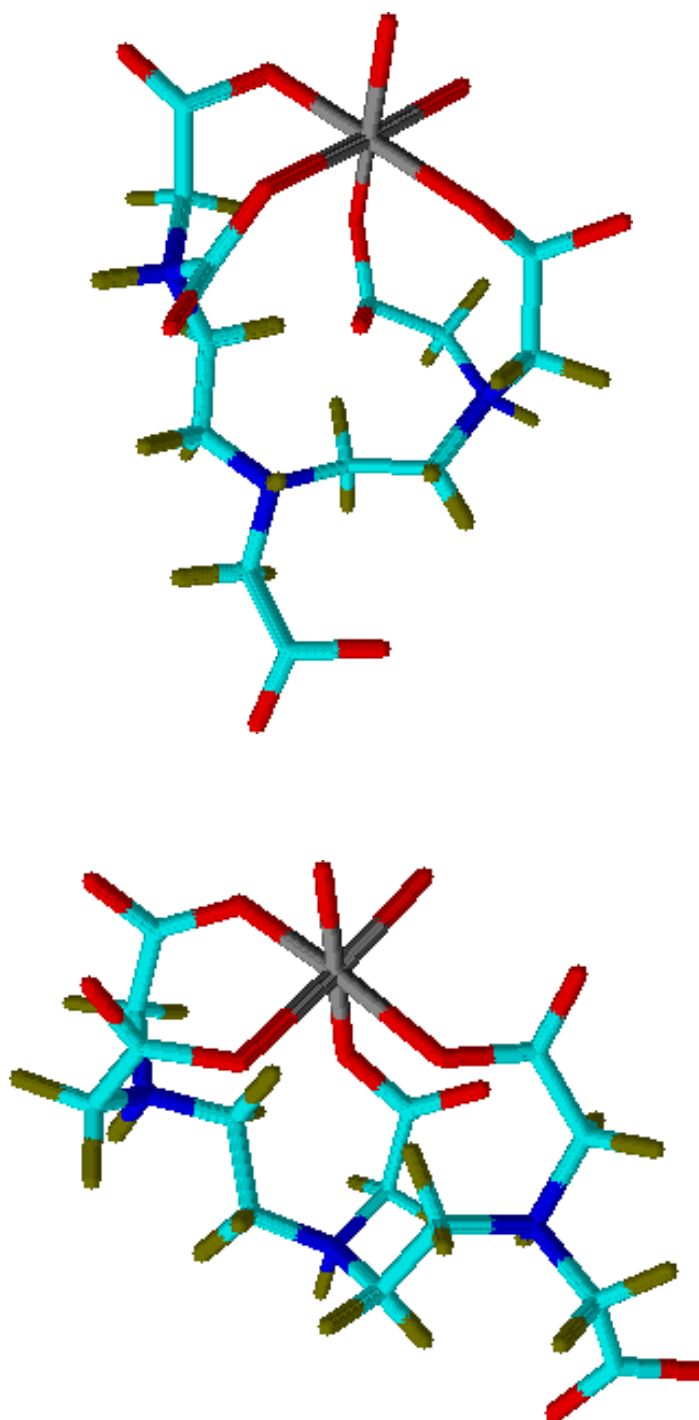


Figura 56 Estructuras posibles del complejo $[H_3VO_2C]^-$ del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$ construida con el programa ACDLABS 12.0. Átomos **C**, **N**, **O**, **H**, **V**.⁷¹

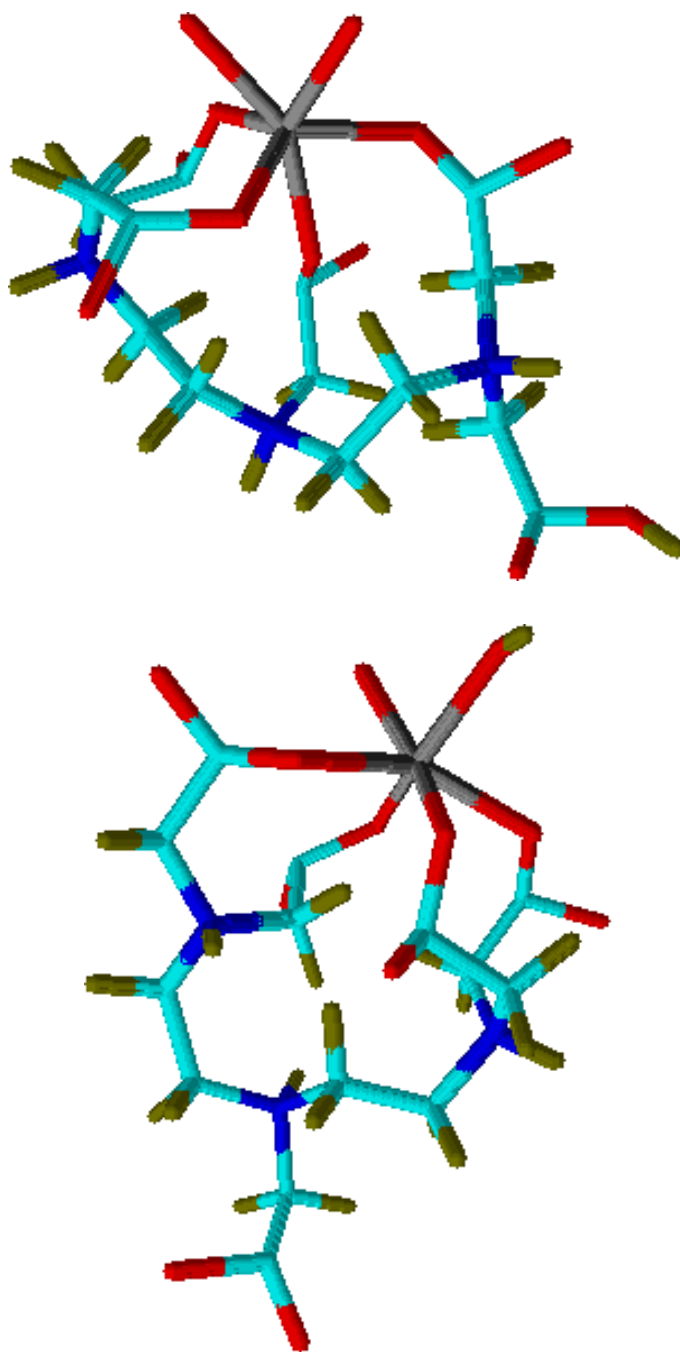


Figura 57 Estructuras posibles del complejo $\text{H}_4\text{VO}_2\text{C}$ del sistema $\text{H}^+ - \text{VO}_2^+ - \text{DTPA}$ construida con el programa ACDLABS 12.0. Átomos **C**, **N**, **O**, **H**, **V**.⁷¹

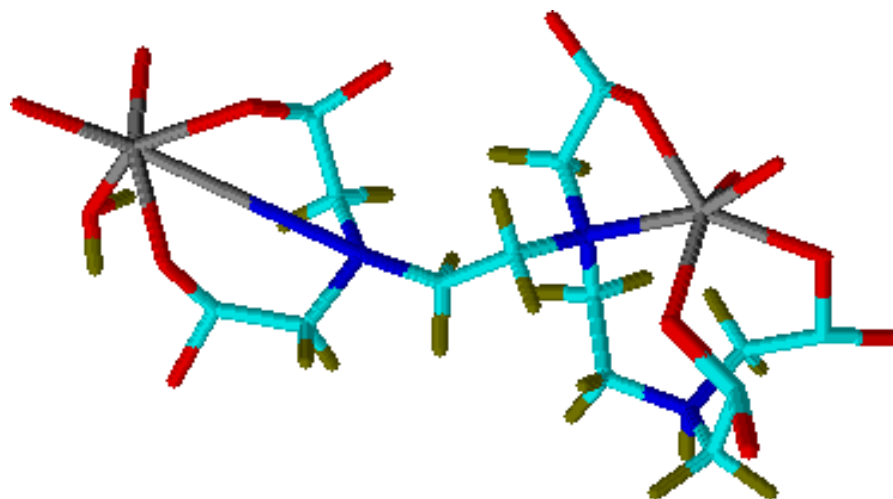


Figura 58 Estructura posible del complejo $[H(VO_2)_2C]^{2-}$ del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$ construida con el programa ACDLABS 12.0. Átomos C, N, O, H, V.⁷¹

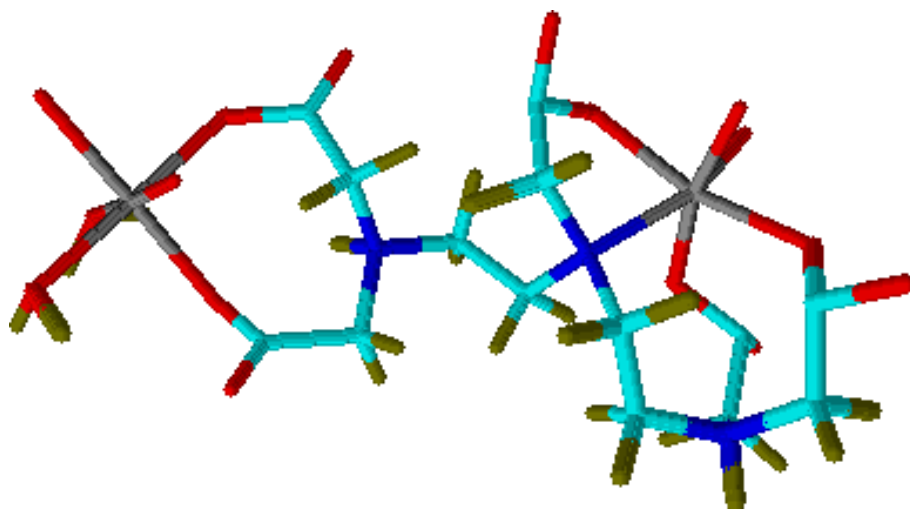


Figura 59 Estructura posible del complejo $[H_2(VO_2)_2C]^-$ del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$ construida con el programa ACDLABS 12.0. Átomos C, N, O, H, V.⁷¹

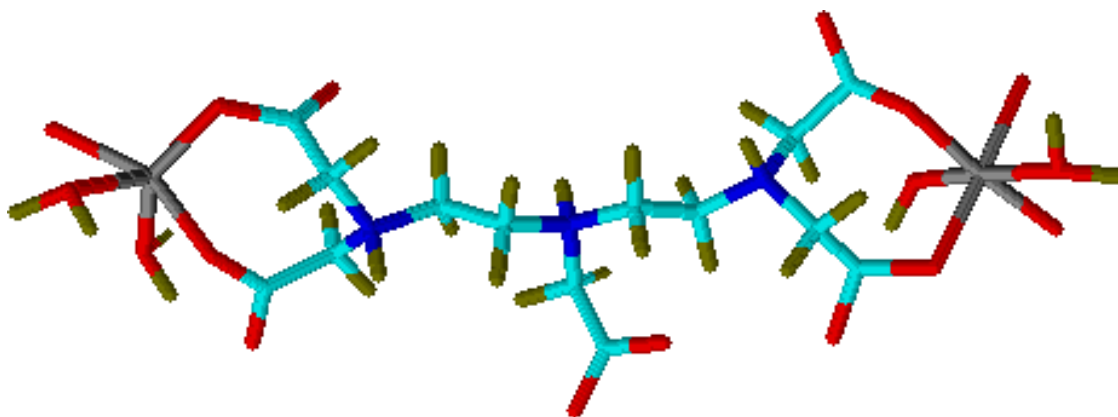


Figura 60 Estructura posible del complejo $H_3(VO_2)_2C$ del sistema $H^+-VO_2^+-DTPA$ construida con el programa ACDLABS 12.0. Átomos C, N, O, H, V.⁷⁴

A modo comparativo la **tabla 14** muestra los valores de las constantes de estabilidad en términos de $\log \beta_{pqr}$ de los sistemas $H^+-VO_2^+-C$, para el CDTA, EDTA, DTPA y EGTA

Tabla 14 Tabla comparativa de las constantes de estabilidad en términos de $\log \beta_{pqr}$ de los complejos formados en los sistemas $H^+-VO_2^+-CDTA$, $H^+-VO_2^+-DTPA$, $H^+-VO_2^+-EGTA$ y $H^+-VO_2^+-EDTA$

(p,q,r)	$\log \beta_{pqr}$			
	CDTA	EDTA	DTPA	EGTA
(0,1,1)	-	16.87(9)	-	
(1,1,1)	19.2(1)	20.75(6)	20.39(8)	
(2,1,1)	23.5(1)	23,9(1)	25.49(5)	25,79(3)
(3,1,1)	27.20(3)	-	28.72(5)	28,16(4)
(4,1,1)	29.71(4)	-	30.78(5)	
(5,1,1)	31.97(2)	-	-	
(0,2,1)	-	22.36(3)	-	
(1,2,1)	-	-	27.33(5)	
(2,2,1)	28.9(1)	-	30.67(4)	29,6(2)
(3,2,1)	-	-	32.56(8)	
$\sigma\theta_c$	0.046	0.004	0.048	0,038

De los valores mostrados en la **tabla 14** puede deducirse que la estabilidad de los complejos hay tendencia a un aumento en el siguiente orden DTPA~ EGTA > CDTA ~ EDTA, atribuido a las diferencias estructurales, **figura 61**.

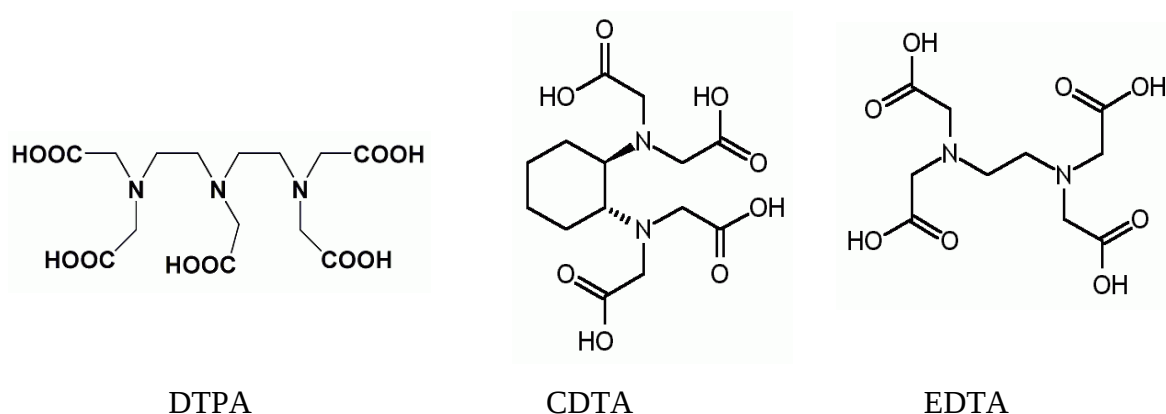


Figura 61. Estructuras de los ligandos DTPA, CDTA y EDTA.

Se puede observar en la **tabla 14** que para la formación de especies mononucleares, el CDTA y el DTPA parecieran tener más capacidad para formar complejos que el EGTA. En el caso de las especies dinucleares, el DTPA pareciera presentar mayor capacidad para formar este tipo de complejos.

El DTPA forma más especies que el CDTA, el EGTA y el EDTA, quizás por el menor efecto estérico de este ligando, que lo favorece. En el caso del DTPA, la presencia de otro sitio de coordinación ($\text{NCH}_2\text{CO}_2^-$) aumenta su poder acomplejante en comparación con el CDTA, el EGTA y el EDTA. La alteración de la capacidad donadora y el aumento del número de sitios donadores se combinan para justificar la afirmación anterior. Lo anterior

se confirma a través de casos como el complejo con Th(IV) donde el DTPA actúa como octadentado.

VI. CONCLUSIONES

Se determinaron las constantes de acidez del ácido *trans*-1,2-diaminociclohexano-*N,N,N',N'*-tetraacético, **CDTA**, por medio de medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ en KCl 3.0 M como medio iónico inerte y a 25 °C. Al procesar los datos experimentales por medio del programa de mínimos cuadrados LETAGROP, se obtuvieron los siguientes valores: $pK_{a1\ H_6C^{2+}} = 1,2(4)$, $pK_{a2\ H_5C^+} = 1,50(7)$, $pK_{a3\ H_4C} = 2,52(3)$, $pK_{a4\ H_3C^-} = 3,25(2)$, $pK_{a5\ H_2C^{2-}} = 6,25(3)$, $pK_{a6\ HC^{3-}} = 11,91(2)$. Los valores de $pK_{H_6C^{2+}}$ y $pK_{H_5C^+}$ no habían sido reportados antes.

Para el CDTA cuando se parte de H_6C^{2+} , los dos cationes corresponden a la ubicación de H^+ sobre los N terminales. Los cuatro primeros valores de pK_{ai} (1,2; 1,50; 2,52; 3,25) corresponden a los grupos carboxílicos y los dos últimos a los enlaces con el N.

Se determinaron las constantes de acidez del ácido *etilenglicol-bis*(2-aminoetileter)-*N,N,N',N'*-tetraacético, **EGTA**, por medio de medidas de fuerzas electromotrices $emf(H)$ en KCl 3.0 M como medio iónico inerte y a 25 °C. Al procesar los datos experimentales por medio del programa de mínimos cuadrados LETAGROP, se obtuvieron los siguientes valores de $pK_{a1\ H_6C^{2+}} = 1,52(4)$, $pK_{a2\ H_5C^+} = 2,07(4)$, $pK_{a3\ H_4C} = 2,35(3)$, $pK_{a4\ H_3C^-} = 3,57(3)$, $pK_{a5\ H_2C^{2-}} = 9,22(6)$, $pK_{a6\ HC^{3-}} = 9,69(4)$. Los valores de pK_{a5} y pK_{a6} no habían sido reportados antes.

Para el EGTA cuando se parte de H_6C^{2+} , los dos cationes corresponden a la ubicación de H^+ sobre los N. Los primeros cuatro valores obtenidos para el pK_{ai} (1,52; 2,07; 2,35 y 3,57) se pueden atribuir a los cuatro grupos carboxílicos y los valores de pK_{a6} y pK_{a7} a los enlaces N^+H .

Se determinaron las constantes de acidez del ácido *dietilentriamino-N,N,N',N',N''-pentacético*, **DTPA**, por medidas de fuerza electromotriz $emf(H)$ en KCl 3,0 M como medio iónico inerte a 25°C. Los datos obtenidos fueron procesados con el programa de mínimos cuadrados LETAGROP, y se obtuvieron los siguientes valores: $pK_{a1\ H_7C^{2+}} = 0,7(2)$, $pK_{a2\ H_6C^{+}} = 1,51(6)$, $pK_{a3\ H_5C^{-}} = 2,34(7)$, $pK_{a4\ H_4C^{-}} = 2,46(6)$, $pK_{a5\ H_3C^{2-}} = 4,26(4)$, $pK_{a6\ H_2C^{3-}} = 8,37(4)$, $pK_{a7\ HC^{4-}} = 9,96(2)$. Los valores de los pK_{a6} y pK_{a7} obtenidos en este trabajo han sido muy poco estudiados y presentan una ligera discrepancia con los valores reportados por Imbert y col.

Para el DTPA, los tres posibles cationes corresponden a la ubicación de H^{+} sobre los N. Sin embargo, el H_8C^{3+} , no se evidenció, probablemente por que requeriría un pH más ácido del utilizado en el experimento. Los cuatro primeros valores de pK_{ai} (0,71; 1,51; 2,34 y 2,46) corresponden a los cuatro grupos carboxílicos. El quinto valor podría asignarse al nitrógeno central.

Los valores obtenidos en este trabajo son muy similares a los reportados en la bibliografía, aun cuando corresponden a medios iónicos diferentes, e incluso en algunos casos a temperaturas distintas. Se observa que los valores de los pK_{a3} , pK_{a4} , pK_{a5} y pK_{a6} para el CDTA, los pK_{a4} , pK_{a5} , pK_{a6} y pK_{a7} para el DTPA y los pK_{a3} , pK_{a6} para el EGTA son muy similares. Además se lograron determinar los valores pK_{a2} y pK_{a1} para todos los ligandos, los cuales no se habían reportado para el CDTA y EGTA.

Imber y col.,⁶⁵ también estudiaron los valores de pK_{ai} del DTPA, encontrando la misma cantidad de reacciones de protonación propuestas en este trabajo y asignando el valor del pK_{a0} (que corresponde a la especie H_8C^{3+}).

Se estudió el sistema $\text{H}^+ \text{-VO}_2^+ \text{-CDTA}$ en la misma escala de actividades, en las relaciones ligando:metal $R = 1, 2$ y 4 . El análisis de los datos experimentales mediante LETAGROP indicaron la presencia de las especies mononucleares $[\text{HVO}_2\text{C}]^{2-}$, $[\text{H}_2\text{VO}_2\text{C}]^-$, $[\text{H}_3\text{VO}_2\text{C}]$, $[\text{H}_4\text{VO}_2\text{C}]^+$ y $[\text{H}_5\text{VO}_2\text{C}]^{2+}$ y la especie dinuclear $[\text{H}_2(\text{VO}_2)_2\text{C}]$ con las siguientes constantes de estabilidad: $\beta_{111} = 10^{19,2(1)}$, $\beta_{211} = 10^{23,5(1)}$, $\beta_{311} = 10^{27,20(3)}$, $\beta_{411} = 10^{29,71(4)}$, $\beta_{511} = 10^{31,97(2)}$ y $\beta_{221} = 10^{28,9(1)}$.

Se estudió el sistema $\text{H}^+ \text{-VO}_2^+ \text{-EGTA}$ en la misma escala de actividades, en las relaciones ligando:metal $R = 1$ y 2 . El análisis de los datos experimentales mediante LETAGROP indicaron la presencia de las especies mononucleares $[\text{H}_2\text{VO}_2\text{L}]^-$, $[\text{H}_3\text{VO}_2\text{L}]$ y la especie dinuclear $[\text{H}_2(\text{VO}_2)_2\text{L}]$ con las siguientes constantes de estabilidad: $\beta_{211} = 10^{25,79(3)}$, $\beta_{311} = 10^{28,16(4)}$ y $\beta_{221} = 10^{29,6(2)}$.

Se estudió el sistema $\text{H}^+ \text{-VO}_2^+ \text{-DTPA}$ en la misma escala de actividades empleando las relaciones ligando: metal $R = \frac{1}{2}, 1$ y 2 . El análisis de los datos experimentales mediante el LETAGROP indicaron la presencia de las especies mononucleares $[\text{HVO}_2\text{C}]^{3-}$, $[\text{H}_2\text{VO}_2\text{C}]^{2-}$, $[\text{H}_3\text{VO}_2\text{C}]^-$, $[\text{H}_4\text{VO}_2\text{C}]$ y las especies dinucleares $[\text{H}(\text{VO}_2)_2\text{C}]^{2-}$, $[\text{H}_2(\text{VO}_2)_2\text{C}]^-$, $[\text{H}_3(\text{VO}_2)_2\text{C}]$ con las siguientes constantes de estabilidad: $\beta_{111} = 10^{20,35(6)}$, $\beta_{211} = 10^{25,53(3)}$, $\beta_{311} = 10^{28,72(3)}$, $\beta_{411} = 10^{30,76(3)}$, $\beta_{121} = 10^{27,35(7)}$, $\beta_{221} = 10^{30,70(6)}$, $\beta_{321} = 10^{32,63(1)}$.

Se pudo observar que para la formación de especies mononucleares, el CDTA y el DTPA parecieran tener más capacidad para formar complejos que el EGTA. En el caso de las especies dinucleares, el DTPA pareciera presentar mayor capacidad para formar este tipo de complejos.

VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. B. Jandhayala, G. Hom, *Life Sciences*, 33, 1325-1340 (1983).
2. G. García, *Acta Toxicol. Arg*, 14(2), 32 (2006).
3. K. Thompson, C. Orvig, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 100(12), 1925 (2006).
4. E. Baran, *Química Bioinorgánica*, McGraw-Hill, Madrid (1995).
5. Y. Miyazaki, S. Matsuoka, Y. Miura, H. Sakashita, K. Yoshimura, *Polyhedron*, 24, 985-995 (2005).
6. A. Evangelou, *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 42, 249 (2002).
7. J.A. Guevara, *Educación Química*, 7, 185-189 (1996).
8. E. Tsiani, I.G. Fantus, Vanadium Compounds, Biological Actions and Potencial as Pharmacological Agents, *TEM* 8(2) (1997).
9. M. Lee, N. Ho, Y. Oh. *Bull. Korean Chem. Soc*, 23, 11 (2002).
10. M. L. Araujo, *Complejos de V(III), V(IV) y V(V) con los ácidos aminopolocarboxílicos: NTA, NDPA y NTP, empleando medidas de emf(H) en KCl 3.0 M a 25 °C*. Trabajo de Ascenso a la categoría de Agregado. Facultad de Ciencias. CES, UCV (1998).
11. F. Cotton, G. Wilkinson, *Química Inorgánica Avanzada*, Ed. Limusa, México (1975).
12. D. F. Shiver, P. W. Atkins, C.H. Langford, *Química Inorgánica*, Ed. Reverté, España (2001).
13. A. Akasalian, J. Lecuna, F. Brito, *An. Quim.*, 64, 343, (1968).
14. A. Zambrano, *Equilibrios de V(V) en solución. 5. Isopolivanadatos ($0.4 < z < 0.6$, NaCl 3.0 M, 25 °C) TEG*. Facultad de Ciencias, UCV (1977).
15. L. G. Sillén, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, 13, 146 (1959).
16. L. Pattersson, B. Hedman, I. Andersson, N Ingri, *Chemica Scripta*, 22, 1254 (1983).
17. M. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometallates*, Springer-Verlag, Berlín (1983).
18. K. Tytko, J. Mehmke, *Z. anorg. Allg. Chem.*, 503, 67 (1983).
19. D. Dyrseen, T. Sekine, *Acta Chem. Scand.*, 15, 393-402 (1961).

20. F. Brito, N. Ingri, *An. Fis. Quim.*, 56B, 165 (1959).
21. M. L. Araujo, *Termoquímica del vanadio(V) en solución*, Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias, UCV (1991).
22. F. Rossotti, H. Rossotti, *Acta Chem.Scand.*, 10, 957 (1956).
23. F. Brito, *An. Fis. Quim.*, 62B, 123 (1966).
24. P. Souchay, *Ions Mineraux Condenses*, Masson, Paris (1969).
25. G. Schwarzenbach, E. Kampitseh, R. Steiner, *Helv. Chem. Acta*, 28, 828 (1945).
26. G. Anderegg, F. Arnaud-Neu, R. Delgado, J. Felcman, K. Popov, *Pure Appl. Chem.*, 77, 8, 1445-1495 (2005).
27. K. Majlesi, S. Rezaienejad, S. Mahnatfarsa, K. Zare, *J. Solution Chem.*, 40, 545-560 (2011).
28. Hach Company, MSDS N° M00480, (2007).
29. . M. Iluta, F. Larachi, *Journal of Chemical Engineering*, 49, 1691 (2004).
30. S. Pozdniakova, A. Padauskas, *Analyst*, 123, 1497 (1998).
31. J. M. Llobet, M. T. Colimina, J. L. Domingo, J. Corbella, *Vet. Hum. Toxicol.*, 31(1), 25-28 (1989).
32. H. Filik, K. Isil, N. Balkis, R. Apak, *Analytical Chimica Acta*, 518, 173-179 (2004).
33. A. Martell, R. Hancock, *Metal Complexes in Aqueous Solutions*, Plenum Press, New York (1989).
34. A. Martell, M. Calvin, *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*, Prentice-Hall, New York (1952).
35. J., Moreno, V. Lubes, *Ciencia LUZ*, 13, 63 (2005).
36. A.E. Frost., *Nature*, 11, 178, 322 (1956).
37. J. Aliendres, *Estudio de los complejos de Molibdeno (VI) y el Ácido dietilentriaminopentacético (DTPA) por medio de medidas de fuerzas electromotrices (NaCl 1.0 M, 25 °C)*, TEG, Facultad de Ciencias, UCV (2006).
38. T. Moeller, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 153 – 159 (1966).

39. G. Alarcón, *Quelatos de Cu(II) con EGTA y ligandos heterocíclicos nitrogenados. Síntesis y estudio estructural y de propiedades*. Tesis Doctoral, Facultad de Farmacia, España (2006)
40. J. Inczédy, *Analytical Applications of Complex Equilibrium*, John Wiley & Sons INC, New York (1976)
41. J. Felcman and F. Da Silva, *Talanta*, 30, 8, 565-570 (1983)
42. M. L. Araujo, *Complejos del ion de Valencia mixta, V2O33+ con los ácidos Nitrilotriacético (NTA), Nitrilodiacéticopropiónico (NADP), Nitrilotripropiónico (NTP) e Iminodiacético (IDA), empleando KCl 3.0 M a 25°C*, Trabajo de Ascenso, a la categoría de Asociado, Facultad de Ciencias, UCV (2002)
43. G. Biederman, L. Sillén, *Arkiv. Kemi.*, 6, 1011-1019 (1956).
44. F. Daniels, R. Alberty, *Fisicoquímica*, Continental, Mexico (1968).
45. F. Basolo, *Química de los Compuestos de Coordinación*, Barcelona (1976).
46. J. Ribas, *Química de Coordinación*, Omega, Barcelona (2000).
47. B. León. *Estudio de la formación de los complejos de vanadio (V) con el ácido malónico por medio de medidas de fuerzas electromotrices, emf(H) (KCl 3.0 M, 25 °C) TEG.*, Facultad de Ciencias, UCV. (2006).
48. L.G. Sillén, *Acta, Chem. Scand.*, 16, 159 (1962).
49. L. Sillén y O. Warnquist, *Arkiv. Kemi*, 31, 315 (1969)
50. I.G. Sayce, *Talanta*, 15, 1397 (1968).
51. A. Sabattini, A. Vacca, *J.Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1693 (1972).
52. A. Sabattini, A. Vacca, P. Gans, *Talanta*. 21, 53 (1974).
53. M.L. Araujo, *Contribución al Estudio de Complejos de Vanadio y Aminoácidos en solución acuosa*, Trabajo de ascenso a profesor Titular CES, UCV (2007).
54. H. Nernst, *Annalen der Physik und Chemie* N. F. 31, 760 – 789 (1887).
55. F. Brito, M.L. Araujo, V. Lubes, A. D'Ascoli, A. Mederos, P. Gili, S. Domínguez, E. Chinae, R. Hernández-Molina, M.T. Armas, and E. Baran, *J. Coord. Chem.*, 58:6,501-512 (2005).

56. A. Pamphile, *Estudio de los complejos metálicos de Vanadio(V) con el ácido trans-1,2-diaminoiciclohexano-N,N,N',N'-tetraacético (CDTA)*, TEG. Facultad de Ciencias, UCV. (2010).
57. O. Maza, *Estudio de formación de complejos de vanadio (V) con el ácido dietilentriaminopentacético (DTPA)* TEG. Facultad de Ciencias, UCV. (2011).
58. R. Cini, G. Giorgi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 765-77 (1991).
59. T. Moeller and S. Chu, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 153-159 (1966)
60. D. Imbert, *J. Inorg. Chem.*, 1332-1339 (2003)
61. G. Schwarzenbach, H. Ackermann, *Helv. Chim. Acta*, 32, 1682 (1949).
62. T. Moeller, C. N. Reilly, *Anal. Chem.*, 32, 249 (1960).
63. T. Moeller. and T. Hseu, *J. Inorg. Chem.* 24, 1635 (1962).
64. M. B. Smith and J. March, *Advanced Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, (2001)
65. A. Martell, M. Calvin, *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*, Prentice-Hall, New York (1952).
66. HyperChem, *Release 8.0 for Windows*, HyperCube Inc., Nueva York (2009).
67. E. Rodrigues, *Equilibrios de Vanadio (V). Sistema VO_2^+ -EDTA (NaCl 0.5 M, 25 °C)*, *Trabajo Especial de Grado*, CES, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela (1993).
68. W.R. Scheidt, R. Countryman y J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 3878 (1971). 72
69. W.R. Scheidt, D. M. Collins y J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 3873 (1971). 73
70. Pagina web: <http://comp.chem.umn.edu/Chem8021/gv.pdf>, consultada 06/12/2012.
71. Página web <http://www.acdlabs.com/resources/freeware/chemsketch/>, consultada 21/12/2012