

---

# Caracterización Óptica Del Sistema Vanadio(III)-Fenantrolina En Solución

Leydi E. Sarmiento, Vito Lubes y Lorenzo Echevarría.

*Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar, Caracas 1080-A, AP 89000, Venezuela.*

---

## RESUMEN

En este trabajo ha sido estudiado el proceso de formación de complejos de vanadio(III) con 1,10-fenantrolina en solución acuosa por mediciones pH-potenciométricas, espectroscopia UV-Visible y de Fluorescencia en KCl 3 mol/dm<sup>-3</sup> a 25 °C. Los datos obtenidos por medidas de las fuerzas electromotrices y UV-Visible se analizaron cuantitativamente con el fin de determinar las especies químicas presentes en solución acuosa y calcular las constantes de formación de estos complejos. La espectroscopia de Fluorescencia se aplicó para obtener datos cualitativos de los complejos formados. Bajo las condiciones experimentales empleadas se observó la formación de los complejos VHL<sup>4+</sup>, V(OH)L<sup>2+</sup>, V<sub>2</sub>OL<sub>2</sub><sup>4+</sup> y V<sub>2</sub>OL<sub>4</sub><sup>4+</sup>. En los espectros de UV-Vis se pudo observar las bandas de transferencia de cargas características del oxocompuesto (V-O-V), verificando así la presencia de un dímero. En los espectros de fluorescencia se pudo ver que la intensidad de fluorescencia cambia con el incremento del pH. Este cambio nos indica que hay un cambio en el modo de coordinación del ligando.

**Palabras Clave:** vanadio(III), 1,10-fenantrolina, complejos, bandas de transferencia de carga, fluorescencia, especiación.

## ABSTRACT

In the present work the complexation processes of vanadium(III) with 1,10-phenanthroline have been studied in aqueous solutions by the pH-potentiometric measurements, UV-Visible and fluorescence spectroscopies methods in KCl 3 mol/dm<sup>-3</sup> and at 25°C. The data obtained by Emf(H) measurements and UV-Visible spectra were analyzed quantitatively in order to determine the chemicals species presents in aqueous solutions and to calculate the stability constants of the complexes formed. Fluorescence spectroscopy was applied in order to obtain qualitative data of the complexes formed. Under the experimental conditions employed it were observed the formation of the complexes VHL<sup>4+</sup>, V(OH)L<sup>2+</sup>, V<sub>2</sub>OL<sub>2</sub><sup>4+</sup> and V<sub>2</sub>OL<sub>4</sub><sup>4+</sup>. In the UV-Visible spectra can be seen the charge transfer bands characteristics of oxo-bridged (V-O-V), which verifies the presence of a dimer. In the Fluorescence spectra can be seen that the fluorescence intensity changes with increasing pH. This gives us indications that there are changes in the way of coordination of the ligand.

**Keywords:** vanadium(III), 1,10-phenanthroline, complexes, charge transfer bands, fluorescence, speciation.

---

## 1. INTRODUCCIÓN

El Vanadio, es un mineral no esencial para la dieta diaria, que ha mostrado efectos beneficiosos para la salud. Diferentes tipos de complejos con este metal han sido estudiados variando tanto el estado de oxidación del metal, como el ligando coordinante. Entre las propiedades bioquímicas más comunes que soportan el estudio de la química de coordinación del Vanadio se encuentran la inhibición enzimática del metabolismo de la ATPasa y la estimulación de fosfomutatasas e isomerazas; se ha determinado que es un cofactor requerido para cierto número de haloperoxidasas, que regula anomalías de la tiroides, y que muestra actividad insulina-mimética y anticarcinogénica, manifestando en algunos casos una capacidad preventiva y terapéutica sobre la malignidad de ciertas líneas de células tumorales, entre otras<sup>1,2,3,4</sup>. Basados en que el Vanadio puede jugar un papel importante en diferentes aspectos en los sistemas biológicos, donde el metal sólo, presente como un ión acuoso, no logra cumplir importantes funciones en el organismo, y debido a que se puede variar el tipo de ligando, para obtener complejos que transporten el metal hasta un sitio específico del cuerpo, es necesario estudiar el comportamiento de complejos de Vanadio a diferentes valores de pH, por lo que se plantea la realización del estudio de formación de complejos de Vanadio(III) con la 1,10-Fenantrolina (Fen) en solución acuosa. La selección del ligando se debe al interés de contribuir con la caracterización de nuevas especies que puedan tener utilidad farmacológica, ya que según S. Heater<sup>5</sup> complejos de V(III) con Fen simple y sustituida tienen interacción con ADN a través del oxopuente que se presenta cuando se obtienen dímeros, sin embargo, en su trabajo se sintetizaron complejo en

fase sólida y no se hizo una especiación del sistema en solución.

## 2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

Para el estudio del sistema V(III)-Fen en solución acuosa se realizaron una serie de experimentos con la finalidad de determinar cuales eran las especies que se formaban en un rango de pH entre 1 y 5, y de caracterizar dichos compuestos a través del estudio espectroscópico de los mismos, considerando siempre que lo que se tiene en solución es una mezcla de compuestos ya que no se pudieron aislar, y dando importancia al complejo mayoritario según los diagramas de distribución de especies.

El  $VCl_3$  (Merck p.a) y la 1,10-Fenantrolina (Baker 99%) fueron empleados sin mayor purificación. Las soluciones de HCl y KOH utilizadas fueron preparadas a partir de ampollas Fixanal usando agua triple destilada. Se utilizó KCl (Merck p.a)  $3.0 \text{ mol.dm}^{-3}$  como medio iónico. Para prevenir la hidrólisis de la solución madre de  $VCl_3$ , esta contenía una concentración de HCl de  $200 \text{ mmol.dm}^{-3}$ .

### 2.1. Estudio Potenciométrico

Como se muestra en la figura 2, las titulaciones potenciométricas fueron realizadas en atmósfera inerte burbujeando Ar (GIV) dentro del vaso de reacción, el cual consiste en un recipiente de paredes dobles que es mantenido a  $25^\circ\text{C}$  haciendo circular agua termostatazada a las paredes internas del reactor. Las medias fueron realizadas empleando un pHmetro Termo Orión 520 A para medir potencial ( $\text{emf(H)}$ ) y utilizando un electrodo de vidrio Radiometer GK2401C con referencia interna. El sistema se estudió manteniendo una concentración total de metal ( $M_T$ ) fija y cuatro diferentes relaciones ligando:metal ( $R= 1, 2, 4$  y  $10$ ). El análisis de los datos experimentales de  $\text{emf(H)}$  se realizó mediante el programa computacional de mínimos cuadrados LETAGROP, considerando las especies hidrolíticas del ion V(III).

### 2.2. Estudio Espectroscópico

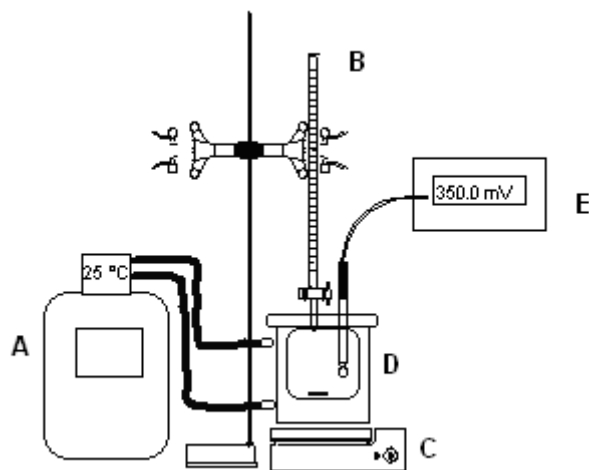
En esta fase se aplicaron varias técnicas con la finalidad de obtener datos que permitieran respaldar los resultados obtenidos por el estudio potenciométrico.

#### 2.2.1. Espectroscopia de UV-Visible

Se prepararon series de soluciones en todo el rango de pH estudiado, a las diferentes R empleadas, y se obtuvieron los espectros de cada una de ellas, para esto se utilizó un espectrofotómetro UV-Visible Marca Agilent de arreglo de diodos HP8452A y se realizó mediante un barrido de longitud de onda de 300 a 800 nm.

#### 2.2.2. Espectroscopia de Fluorescencia

Luego de registrar el espectro de UV-Visible de cada solución se tomaron los espectros de Florescencia de las mismas, de manera tal que las condiciones no variaran entre un espectro y otro. En este caso se irradio la muestra con un láser de



**Figura 2.** Montaje para medidas de fuerzas electromotrices. A: Termostato. B: Bureta. C: Plancha de agitación. D: Reactor con camisa de agua. E: pHmetro.

Nd:YAG modelo Surelite II Q-Switched, con pulsos de ns de duración (8 ns), frecuencia de 10 Hz, y longitud de onda correspondiente al tercer armónico (355 nm) y la señal emitida se captó con un detector para registrar el espectro de fluorescencia.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

#### 3.1. Estudio Potenciométrico

Bajo las condiciones experimentales empleadas se encontró que el modelo teórico que mejor ajustó a los datos experimentales fue el formado por los complejos  $VHL^{4+}$ ,  $V(OH)L^{2+}$ ,  $V_2OL_2^{4+}$  y  $V_2OL_4^{4+}$ , estas especies, dos monoméricas y dos diméricas, presentaron elevados valores de constantes de formación, lo cual se puede observar en la tabla 1.

Cuando  $R=1$  la especie  $V_2OL_4^{4+}$  no se forma, sin embargo, cuando  $R=2, 4$  y  $10$  las cuatro especies se forman a valores de pH y proporciones muy similares. La figura 3 muestra como es la distribución de los complejos formados en el rango de pH estudiado. Como se puede ver, a  $pH < 2,6$  la especie predominante es el complejo  $VHL^{4+}$ ; en el rango  $2,6 < pH < 5$  coexisten dos especies, el complejo  $V_2OL_2^{4+}$  y el  $V(OH)L^{2+}$ , siendo este último el predominante; y a  $pH > 4$  el dímero  $V_2OL_4^{4+}$  comienza a formarse como especie minoritaria.

#### 3.2. Estudio Espectroscópico

Esta fase del desarrollo experimental nos permitió confirmar los resultados obtenidos en la fase anterior. Si bien las dos técnicas espectroscópicas empleadas son aplicadas cualitativamente, pudimos ratificar el comportamiento del ligando y la presencia de algunas especies.

##### 3.2.1. Espectroscopia de UV-Visible

En la figura 4 se muestran los espectros de UV-Visible para  $R=1$  del sistema V(III)-Fen en el rango de pH estudiado. Los espectros no muestran cambios en la forma de las bandas a medida que aumenta el pH, en ellos solo se observan cambios en la intensidad de las mismas. Los espectros están constituidos de dos bandas a longitudes de ondas aproximadamente de 500-520 nm y 620-650 nm. Estas bandas de transferencia de cargas son características del oxocompuesto (V-O-V)<sup>6</sup> lo que indica la presencia de un complejo dimérico lo que corrobora la presencia de los complejos  $V_2OL_2^{4+}$  y/o el  $V_2OL_4^{4+}$ . La unidad  $[V-O-V]^{4+}$  en complejos acuosos tiene una intensa absorción a 425-450nm<sup>x</sup> lo que también se puede ver en los espectros.

Los espectros de UV-Visible también fueron utilizados para calcular constantes de formación utilizando el programa LETAGROP SPEFO, pero los resultados obtenidos arrojaron mucho error, por lo que no fueron tomados en cuenta.

##### 3.2.2. Espectroscopia de Fluorescencia

La Fen, por sus características estructurales, es la responsable de que se produzca una señal de fluorescencia de los complejos formados con el V(III). En todo el rango de pH estudiado la Fen se encuentra protonada, por lo que los cambios observados en la señal de fluorescencia que se producen son atribuidos a los procesos de formación de complejos.

**Tabla 1.** Constantes de formación de los complejos en el sistema V(III)-Fen.

Reacción	Log $\beta_{Z_c}$
$V^{3+} + L + H^+ \rightleftharpoons VHL^{4+}$	11,34(6)
$V^{3+} + L \rightleftharpoons V(OH)L^{2+} + H^+$	6,1(1)
$2V^{3+} + 2L \rightleftharpoons V_2(O)L_2^{4+} + 2H^+$	14,9(2)
$2V^{3+} + 4L \rightleftharpoons V_2(O)L_4^{4+} + 2H^+$	22,6 max 23,1

Dispersión ( $\sigma$ )	0,066
-------------------------	-------

### 3.2.2. Espectroscopia de Fluorescencia

La Fen, por sus características estructurales, es la responsable de que se produzca una señal de fluorescencia de los complejos formados con el V(III). En todo el rango de pH estudiado la Fen se encuentra protonada, por lo que los cambios observados en la señal de fluorescencia que se producen son atribuidos a los procesos de formación de complejos.

Los espectros de fluorescencia mostraron las mismas características en las diferentes relaciones estudiadas, la figura 5 muestra los espectros para R=1. En ellos se puede ver que a pHs menores se produce una emisión que origina una banda a 412 nm, cuya intensidad decae linealmente con el incremento del pH. Cuando el pH es 2,69 aparece una nueva banda a una longitud de onda de 490 nm, lo cual coincide con el cambio en el modo de coordinación del ligando, ya que los complejos  $VHL^{4+}$  se transforman en  $V(OH)L^{2+}$ , lo que se puede observar en la figura 3.

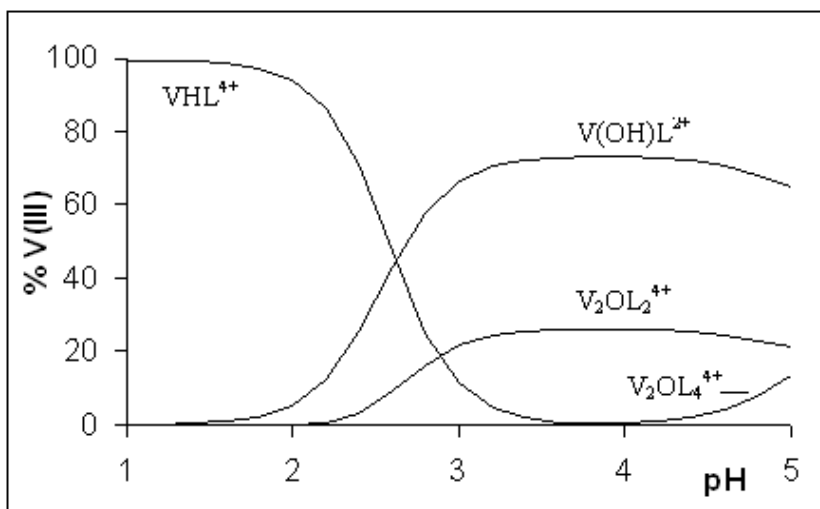
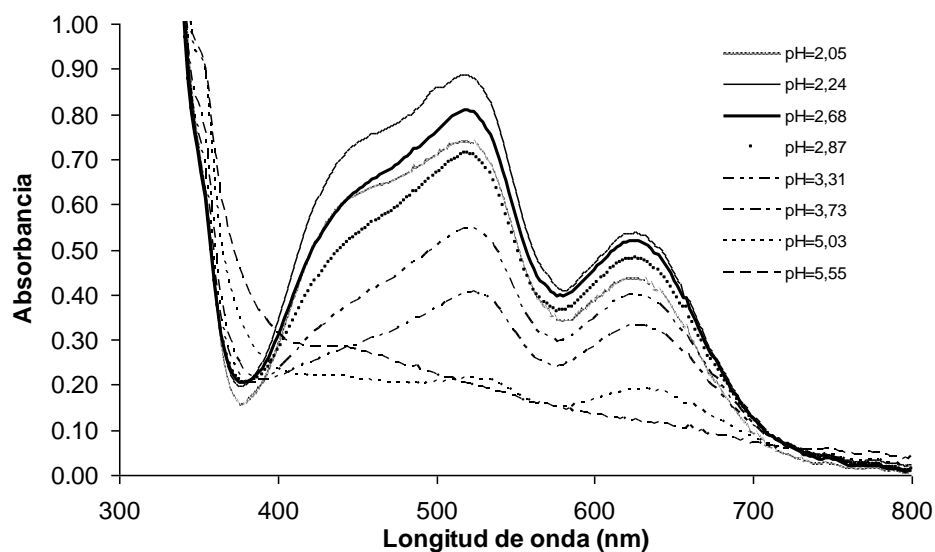
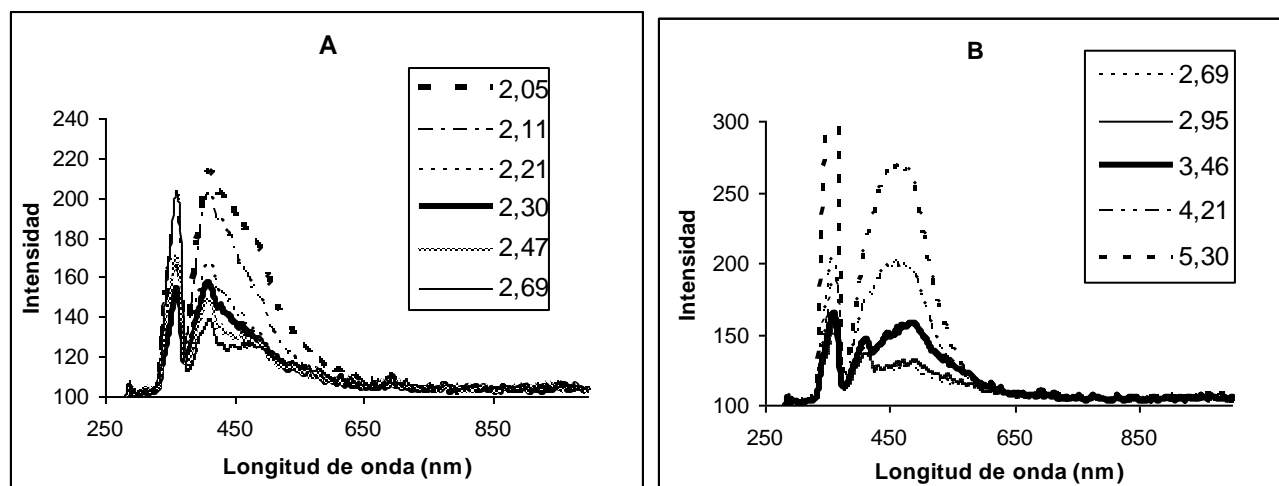


Figura 3. Diagrama de distribución de especies del sistema V(III)-Fen para R= 2, con  $[V^{3+}] = 0,5$  mM.



**Figura 4.** Espectros de UV-Visible del sistema V(III)-Fen para R= 2, con  $[V^{3+}] = 0,5$  mM.



**Figura 5.** Espectros de Fluorescencia del sistema V(III)-Fen para R= 1, con  $[V^{3+}] = 0,5$  mM. **A=** Espectros a  $pH < 2,69$ . **B=** Espectros a  $pH > 2,69$ .

#### 4. CONCLUSIONES

A través del estudio potenciométrico del sistema V(III)-Fen se pudieron conocer las especies que se forman en solución acuosa cuando se mezclan el ión metálico y el ligado utilizado a diferentes valores de pH. Las especies reportadas a  $pH < 5$  fueron los complejos  $VHL^{4+}$ ,  $V(OH)L^{2+}$ ,  $V_2OL_2^{4+}$  y  $V_2OL_4^{4+}$ . Para obtener información que permitiera verificar la especiación del sistema se utilizaron dos técnicas espectroscópicas. Con la espectroscopia UV-Visible se confirmó la presencia de especies diméricas en solución, ya que los espectros mostraron las bandas de transferencia de cargas características del puente V-O-V, las cuales aparecieron entre 500-520 nm y 620-650 nm, además de la banda a 425-450 nm que genera el oxopente en solución acuosa. La espectroscopia de Fluorescencia proporcionó información sobre el modo de coordinación del ligando, el cual emitió a 412 nm en su modo monodentado y a 490 nm en su modo bidentado.

---

## 5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado mediante los siguientes proyectos de investigación: Proyecto de grupo FONACIT (G97000593), y los proyectos S1-IC-CB-0008-06 y S1-IN-CB-002-07 del Decanato de Investigación y Desarrollo de la Universidad Simón Bolívar.

## REFERENCIAS

1. D. Crans, J. Smee, E. Gaidamauskas and L. Yang, "The Chemistry and Biochemistry of Vanadium and the Biological Activities Exerted by Vanadium Compounds" *Chem. Rev.*, **104**, pp. 849-902, 2004.
2. K. Thompson and C. Orvig, "Coordination chemistry of vanadium in metallopharmaceutical candidate compounds" *Coord. Chem. Rev.*, pp. 219 – 221, 1033 – 1053, 2001.
3. A. Papaioannou, M. Manos, S. Karkabounas, R. Liasko, A. Evangelou, I. Correia, V. Kalfakakou, J. Costa Pessoa, T. Kabanos, "Solid state and solution studies of a vanadium(III)-L-cysteine compound and demonstration of its antimetastatic, antioxidant and inhibition of neutral endopeptidase activities", *J. Inorg. Biochem.*, **98**, pp. 959 – 968, 2004.
4. I. Osin´ska-Kro´licka, H. Podsiadły, K. Bukietyn´ska, M. Zemanek-Zboch, D. Nowak, K. Suchoszek-Lukaniuk, M. Malicka-Błaszkiwicz, "Vanadium(III) complexes with L-cysteine – stability, speciation and the effect on actin in hepatoma Morris 5123 cells", *J. Inorg. Biochem.*, pp. 2087 – 2098, 2004.
5. S. Heater, M. Carrano, D. Rains, R. Walter, D. Ji, Q. Yan, R. Czernuszewicz and C. Carrano, "Interaction of Oxo-Bridged Vanadium(III) Phenanthroline and Bipyridine Dimers with DNA", *Inorg. Chem.*, **39**, pp. 3881-3889, 2000.
6. H. Kamaguai, S. Kitagawa, M. Maekawa, S. Kawata, H. Kiso, M. Munakata, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, pp. 2390-2396, 2002.