

ESTUDIOS CINÉTICOS DE LAS OXIDACIONES DE COMPUESTOS ORGÁNICOS CON VANADIO

Mabel I. Santoro, María Eugenia Disetti, María Julia Piaruchi, Alan Durán, María José Ceruti

Área Inorgánica, Facultad de Ciencias Bioquímicas y Farmacéuticas, UNR, e-mail: msantoro@fbioyf.unr.edu.ar

Introducción

El vanadio es un elemento esencial para algunos organismos, y la información respecto a su metabolismo y a las concentraciones fisiológicas es aun limitada¹. A la luz del actual interés sobre las interacciones de vanadio con diferentes ligandos, y los múltiples estados de oxidación en que puede presentarse el ion metálico, es necesario una comprensión detallada de las reacciones de reducción de vanadio(V) con diferentes compuestos presentes en organismos vivos, así como también las reacciones de complejación que puedan tener lugar. La reducción de V(V) es compleja debido a las diferentes especies que podrían estar involucradas en etapas de equilibrio previas a la redox².

El análisis sistemático de oxidaciones de compuestos orgánicos con vanadio realizado por nuestro grupo de investigación abarca compuestos carboxilados e hidroxilados. Hemos observado que los mecanismos de estas reacciones dependen de diversos factores, como la naturaleza del agente reductor, las condiciones de reacción, y los productos aislados³.

Con el objeto de enriquecer el conocimiento de la química bioinorgánica del vanadio, realizamos el estudio cinético de la reducción de V(V) con sustratos (S) como los ácidos oxálico, acetilsalicílico y cítrico, y la caracterización de los complejos de V(IV) obtenidos como productos de la reacción.

Metodología

La investigación de la oxidación de estos compuestos por acción de V(V) ha comprendido mediciones cinéticas, detección de intermediarios, identificación y caracterización de los productos de reacción en estado sólido y en solución.

Las reacciones fueron realizadas bajo condiciones de aislamiento, monitoreando la formación de V(IV) a 765 nm, con $[V(V)] = 15 \text{ mM}$ y relación $[S]:[V(V)] \geq 10$, en un rango de $[HClO_4] = 0,01-1,50 \text{ M}$, manteniendo constantes fuerza iónica ($I = 1,5 \text{ M}$) y temperatura (33°C).

La presencia de radicales libres en el transcurso de las reacciones fue evidenciada mediante el test de polimerización de la acrilamida.

Se investigó espectrofotométricamente la formación de complejos intermediarios, en la región UV-Vis (390-420 nm), trabajando a 20°C .

Se sintetizaron complejos al estado sólido a partir de la reacción entre NH_4VO_3 (5 mmoles) y los sustratos (50 mmoles) a $\text{pH} = 2$, agitando a 60°C , hasta comprobar el consumo total de V(V). Se precipitaron con etanol, se lavaron y recrystalizaron, obteniéndose polvos de color azulino, con rendimientos del orden de 10 al 70%, según el sustrato. El análisis elemental mostró una relación V:S = 1:2 en todos los casos. Los espectros electrónicos de las disoluciones acuosas de los complejos de V(IV) obtenidos a partir de las oxidaciones no coincidieron con los de los complejos obtenidos a partir de las mezclas de VO_4-S , en las mismas condiciones de acidez.

Resultados y conclusiones

En el rango de $[V(V)]$ y acidez empleados en este trabajo, VO_2^+ es la especie predominante del agente oxidante.

Los mecanismos de reacción postulados para las oxidaciones de diversos ligandos por acción de $V(V)$ en medio ácido consisten en la formación de una especie intermediaria⁴⁻⁵. Los datos espectrales de las reacciones entre VO_2^+ y los sustratos bajo estudio confirmaron la formación de una especie coloreada, que puede describirse en términos de la reacción de formación de complejos del tipo VO_2^+-S , que luego se reducen rápidamente, dando lugar a los productos finales de reacción. Las velocidades de formación y desaparición de estos complejos intermediarios son muy rápidas, por lo que, para evidenciarlos, se trabajó a temperaturas menores. La evidencia de polimerización de acrilamida indicó que la reducción de $V(V)$ con los compuestos bajo estudio tienen lugar a través de un mecanismo de radicales libres, donde $V(V)$ sufre reducción por un electrón. Los perfiles cinéticos fueron ajustados sobre la base de la formación del complejo intermediario, seguida por una etapa de transferencia electrónica lenta, para producir VO^{2+} y radicales libres. Las leyes de velocidad experimentales obedecen una dependencia de orden fraccionario con respecto a S

Para el caso del ácido oxálico, el ajuste de los datos experimentales permitió llegar a la siguiente ecuación general: $k_{obs} = (a [H_2Ox] + b [H_2Ox]^2 / (1 + c [H_2Ox]))$ (H_2Ox : ácido oxálico). La evaluación de las constantes a , b y c se realizó empleando un ajuste no lineal, obteniéndose una compleja dependencia con respecto a $[H^+]$.

Para el caso del ácido cítrico, $k_{obs} = d [HCit][H^+] / (1 + e [HCit][H^+])$ ($HCit$: ácido cítrico), en el rango de $[H^+] = 0,01-0,10$ M. A mayor acidez, la dependencia con el sustrato es más compleja.

En el caso del ácido acetilsalicílico, las reacciones son muy lentas.

Como productos finales de reacción, se identificaron $VO^{2+}(ac)$ y CO_2 (en el caso de ácido oxálico) y acetona (en el caso de ácido cítrico). Para el ácido acetilsalicílico, la identificación del producto final está en proceso.

Al completar el estudio cinético, se podrán postular los mecanismos de reacción de la reducción de $V(V)$ por acción de compuestos simples. Ésto nos permitirá lograr una mejor interpretación de los procesos de transferencia electrónica intramolecular en complejos cuyos ligandos tengan interés biológico.

Referencias

¹ Baran, E. en *Química Bioinorgánica*, eds. Mc Graw Hill, España, 1995, p. 165-170.

² Waters, W.A.; Littler, J.S., en *Oxidation in Organic Chemistry, part. A*, Academic Press, New York, 1965, p. 185-240.

³ Santoro, M.; Caffaratti, E.; Salas-Peregrin; J.M., Kórcz, L.; Rockembauer, A.; Sala, L.F.; Signorella, S., *Polyhedron* 2007, 26, 169-177.

⁴ Bruyere, V.I.; García Rodenas, L.A.; Morando, P.J.; Blesa, M.A., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2001, 3593.

⁵ Pickering, W.F.; McAuley, A., *J. Chem. Soc.* 1968, 1173.